ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. H. Becquerel, M. Berthelot, Bourgoin, Ad. Carnot, Chastain, Cloez, Debize, Debray, Ditte, Duclaux, Duquesnet, Gaudin, Ch. Girard, L. Gruner, Henrivaux, Joly, Jungfleisch, Lemoine, Lodin, Mallard, Margottet, Moutier, Nivoit, Ogier, Pabst, Prunier, Rolland, Schlagdenhaufen, Schlœsing, Sorel, Terquem, Terreil, Urbain, Vieille, Villiers, etc., etc.

TOME II. — MÉTALLOIDES

1er FASCICULE. — **Nomenclature, Équivalents, Atomes, Oxygène, Ozone, Azote Air, Hydrogène, Eau**

Par Messieurs **FREMY, BOURGOIN, GAUDIN, LEMOINE** et **URBAIN**

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRIE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1882

NOMENCLATURE CHIMIQUE

Par M. E. FREMY

La méthode de nomenclature chimique proposée en 1787 par Guyton de Morveau, Lavoisier, Bertholet et de Fourcroy, a été un événement considérable dans l'histoire de la science, car elle a consacré d'une manière définitive les grandes découvertes de Lavoisier et l'abandon de la théorie du phlogistique.

Je vais dire comment les principes de la nomenclature chimique se sont introduits dans la science, en résumant d'abord quelques considérations que M. Dumas a consignées dans ses belles leçons sur la philosophie chimique.

Pendant longtemps la nomenclature chimique est restée absolument arbitraire; le même corps était souvent désigné par des noms différents qui n'exprimaient ni les propriétés principales, ni la composition des substances que l'on voulait désigner.

La nomenclature bizarre adoptée alors par les chimistes paraissait être empruntée à l'art culinaire; on disait : *huile de vitriol, beurre d'antimoine, foie de soufre, crème de tartre, sucre de saturne.*

En 1782, Guyton de Morveau fit ressortir la nécessité de reformer un langage scientifique qui rapprochait souvent sous le même nom les corps les plus dissemblables et qui ne rappelait en rien l'origine ou les propriétés des substances simples et composées. Dans un petit ouvrage qu'il publia sur la nomenclature chimique, *il proposa de rassembler dans les mêmes groupes et sous des noms génériques communs les corps qui se ressemblaient par leurs propriétés et leur mode de formation.*

Telle est l'idée capitale qui appartient à Guyton de Morveau et dont il est juste de lui conserver tout le mérite.

La proposition de Guyton de Morveau relative à la nomenclature chimique, n'eut pas d'abord tout le succès qu'elle méritait, et cela se comprend. En effet, son auteur n'était pas au courant des découvertes admirables dues à Lavoisier; il croyait encore au phlogistique et n'était pas en mesure de répondre aux objections qui étaient faites à un système de nomenclature dont le principe était excellent, mais qui dans ses détails devait être profondément modifié.

Pour donner une idée de l'imperfection du système proposé par Guyton de Morveau, il suffira de citer ici un extrait de son système de nomenclature que j'emprunte à la philosophie chimique de M. Dumas.

Acides.	Sels.	Bases.
Vitriolique.	Vitriols.	Phlogistique.
Nitreux.	Nitres.	Calce.
Arsenical.	Arséniates.	Or.
Fluorique.	Boraxs.	Argent.
Citronien.	Fluors.	Platine.
Oxalique.	Citrates.	Mercure.
Sébacé.	Oxalates.	Cuivre.
	Sébates.	Esprit de vin.

On trouve dans ce tableau l'idée heureuse de placer dans le même groupe les sels qui contiennent le même acide, tels que les vitrols, les nitres, les arséniates, etc. ; mais on voit que Guyton de Morveau ne connaissait pas encore le parti que l'on pouvait tirer des désinences *ique*, *eux*, pour exprimer les proportions d'oxygène qui existent dans les acides, qu'en mettant dans le même groupe, des bases, des corps simples et des oxydes métalliques, il ignorait complètement les travaux récents de Lavoisier.

Dans ces conditions, la publication de Guyton de Morveau ne pouvait pas avoir une grande portée.

Mais après la publication de son ouvrage, Guyton de Morveau, qui habitait la province, vint à Paris, présenta son livre à l'Académie des sciences et se mit en rapport avec Lavoisier, Berthollet et de Fourcroy, qui avaient été nommés commissaires chargés d'examiner son ouvrage.

Il s'établit alors une collaboration véritable entre Guyton de Morveau et les trois commissaires nommés par l'Académie des sciences. Lavoisier lut, à cette occasion, le 18 avril 1787, à l'Académie des sciences, un mémoire ayant pour titre : *Sur la nécessité de réformer et de perfectionner la nomenclature de la chimie :* le principe de la nomenclature chimique, tel qu'il est adopté aujourd'hui, s'y trouve nettement posé.

Pour faire connaître toute l'importance de cette publication, j'ai pensé que le mieux était d'en reproduire ici quelques passages.

« Le travail que je présente à l'Académie, dit Lavoisier, a été entrepris en commun par M. de Morveau, par M. Berthollet, par M. de Fourcroy et par moi ; il est le résultat d'un grand nombre de conférences, dans lesquelles nous avons été aidés des lumières et des conseils d'une partie des géomètres de l'Académie et de plusieurs chimistes.

Longtemps avant que les découvertes modernes eussent donné à la chimie une forme pour ainsi dire nouvelle, les savants qui la cultivaient avaient reconnu la nécessité d'en modifier la nomenclature. M. Macquer et M. Baumé s'en étaient occupés avec beaucoup de succès dans les leçons qu'ils ont données pendant plusieurs années et dans les ouvrages qu'ils ont publiés.

C'est à eux qu'on doit principalement d'avoir désigné les sels métalliques par le nom de l'acide et par celui du métal qui entrent dans leur composition ; d'avoir classé sous le nom de *vitriols* tous les sels qui résultent de la dissolution d'une substance métallique par l'acide vitriolique ; sous le nom de *nitres* tous les sels dans lesquels entre l'acide nitrique. Depuis M. Bergman, M. Buquet et M. de Fourcroy ont étendu plus loin l'application des mêmes principes et la nomenclature de la chimie a acquis entre leurs mains des degrés successifs de perfection.

Mais aucun chimiste n'avait conçu un plan d'une aussi vaste étendue que celui dont M. de Morveau a présenté le tableau en 1782....

Une partie des expressions dont on se sert en chimie y a été introduite par les alchimistes ; il leur aurait été difficile de transmettre à tous les lecteurs ce qu'ils n'avaient pas eux-mêmes, c'est-à-dire des idées justes et vraies. De plus leur objet n'était pas toujours de se faire comprendre. Ils se servaient d'un langage énigmatique qui leur était particulier, qui, le plus souvent, présentait un sens pour les adeptes, un autre sens pour le vulgaire et qui n'avait rien d'exact et de clair, ni pour les uns ni pour les autres.

C'est ainsi que l'huile, le mercure, l'eau elle-même des philosophes n'étaient ni l'huile, ni le mercure, ni l'eau dans le sens que nous y attachons. L'*homo galeatus*, l'homme armé désignait une cucurbite garnie de son chapiteau ; la tête de mort, un chapiteau d'alambic ; le pélican exprimait un vaisseau distillatoire ; le *caput mortuum et la terre damnée* signifiaient le résidu d'une distillation....

Il est temps de débarrasser la chimie des obstacles de toute espèce qui retardent ses progrès, d'y introduire un véritable esprit d'analyse, et c'est par le perfectionnement du langage que cette réforme doit être opérée.

Nous sommes bien éloignés sans doute de connaître tout l'ensemble, toutes les parties de la science ; on doit donc s'attendre qu'une nomenclature nouvelle avec quelque soin qu'elle soit faite, sera loin de son état de perfection ; mais pourvu qu'elle ait été entreprise sur de bons principes, pourvu que ce soit une méthode de nommer plutôt qu'une nomenclature, elle s'adaptera naturellement aux travaux qui seront faits dans la suite ; elle marquera d'avance la place et le nom de nouvelles substances qui pourront être découvertes et elle n'exigera que quelques réformes locales et particulières.

Nous ne nous livrerons pas à de grandes discussions sur les principes constituants des corps et sur les molécules élémentaires. Nous nous contenterons de regarder comme *simples* toutes les substances que nous ne pourrons pas décomposer, tout ce que nous obtenons en dernier résultat par l'analyse chimique.

Sans doute un jour ces substances, qui sont simples pour nous, seront décomposées à leur tour, et nous touchons probablement à cette époque pour *la terre siliceuse et les alcalis fixes ;* mais notre imagination n'a pas dû devancer les faits, et nous n'avons pas dû en dire plus que la nature ne nous en apprend....

A l'égard des corps qui sont composés de deux substances simples, comme le nombre en est déjà fort considérable, il était indispensable de les classer. Dans l'ordre naturel des idées le nom de *classe* et de *genre* est celui qui rappelle les propriétés communes à un grand nombre d'individus, celui d'*espèce* est celui qui ramène l'idée aux propriétés particulières de quelques individus. Cette logique naturelle appartient à toutes les sciences, nous avons cherché à l'appliquer à la chimie.

Les acides, par exemple, sont composés de deux substances de l'ordre de celles que nous regardons comme simples, l'une qui constitue l'acidité et qui est commune à tous; c'est de cette substance que doit être emprunté le nom de classe ou de genre; l'autre, qui est propre à chaque acide, qui est différente pour chacun, qui les différencie les uns des autres; c'est de cette substance que doit être emprunté le nom spécifique.

Mais dans la plupart des acides les deux principes constituants, le principe acidifiant et le principe acidifié, peuvent exister dans des proportions différentes qui constituent également des points d'équilibre ou de saturation, c'est ce qu'on observe dans l'acide vitriolique et dans l'acide sulfureux; nous avons exprimé ces deux états dans de l'acide en faisant varier la terminaison du nom spécifique.

Les chaux métalliques sont composées d'un principe qui est commun à toutes et d'un principe particulier propre à chacune. Nous avons dû également les classer sous un nom générique dérivé du principe commun et les différencier les unes des autres par le nom particulier du métal auquel elles appartiennent....

La nomenclature des êtres, composés de trois substances simples, présentait un peu plus de difficultés, en raison de leur nombre et surtout parce qu'on ne peut exprimer la nature de leurs principes constituants sans employer des noms plus composés. Nous avons eu à condenser dans les corps qui forment cette classe, tels que les sels neutres : 1° le principe acidifiant qui est commun à tous; 2° le principe acidifiant qui constitue leur acide propre; 3° la base saline terreuse ou métallique qui détermine l'espèce particulière du sel....

Enfin nous sommes arrivés au point que par le mot seul on reconnaît sur-le-champ quelle est la substance combustible qui entre dans la combinaison dont il est question; si cette substance combustible est combinée avec le principe acidifiant et dans quelle proportion, dans quel état est cet acide et à quelle base il est uni, s'il y a saturation exacte, si c'est l'acide ou bien si c'est la base qui est en excès.

Nous pardonnera-t-on d'avoir changé la langue que nos maîtres ont parlée, qu'ils ont illustrée et qu'ils nous ont transmise? Nous l'espérons d'autant plus que c'est Bergmann et Macquer qui ont sollicité cette réforme. Le savant professeur d'Upsal, M. Bergmann, écrivait à M. de Morveau dans les derniers temps de sa vie : *Ne faites grâce à aucune dénomination impropre. Ceux qui savent déjà entendront toujours, ceux qui ne savent pas encore entendront plus tôt.*

Appelés à cultiver le champ qui a produit pour ces chimistes de si abondantes récoltes, nous avons regardé comme un devoir de remplir le dernier vœu qu'ils ont formé. »

Après avoir analysé le beau mémoire de Lavoisier, je crois qu'il est juste de rappeler ici quelques-unes des propositions qui se trouvent dans le mémoire que Guyton de Morveau a consignées dans le travail qu'il a lu à l'Académie le 2 mai 1787 et qui a pour titre : *Sur le développement des principes de la nomenclature méthodique.*

« Lorsque je publiai en 1782, dans le *Journal de physique* du mois de mai, un essai de la nomenclature de la chimie, dit Guyton de Morveau, je ne me serais pas attendu que le faible mérite d'avoir senti la nécessité d'y mettre plus d'ensemble

et de vérité me procurât un jour l'avantage de m'en occuper avec quelques-uns des membres de l'Académie, d'être chargé par eux de lui en présenter le tableau et de pouvoir réclamer l'attention favorable qu'elle est dans l'habitude de leur accorder... »

Guyton de Morveau énumère alors les points principaux de la nouvelle nomenclature.

Il dit d'abord que le nom d'air déphlogistiqué, abandonné pour celui d'air vital, donné au principe de l'air qui détermine les combustions, a été remplacé ensuite par celui d'*oxygène*, comme Lavoisier l'a dès longtemps proposé, parce que c'est le gaz qui jouit essentiellement de la propriété de former des acides.

Le gaz inflammable étant le seul corps qui produit de l'eau par sa combinaison avec l'oxygène, a été nommé *hydrogène*.

La dénomination d'*air phlogistiqué*, appliquée à la partie de l'air qui n'entretient pas la respiration, était déjà abandonnée par un grand nombre de chimistes : Berthollet ayant démontré que ce corps existait dans l'alcali volatil, on l'avait d'abord nommé *alcaligène;* sur la proposition de Fourcroy, ce nom a été remplacé ensuite par celui d'*azote*.

Les corps simples qui produisent des acides en se combinant à l'oxygène, ont été désignés sous le nom de *radicaux*.

Les terminaisons en *eux* et en *ique* ont exprimé le degré d'oxydation des acides :

Les acides terminés en *eux* ont formé, par leurs combinaison avec les bases, des sels terminés en *ite*. Ceux qui étaient terminés en *ique* produisaient des sels terminés en *ate*.

La terminaison en *ure* a été appliquée aux combinaisons des radicaux avec les métaux : ainsi le mot *sulfure* exprimera les composés qui résultent de l'union du soufre avec les métaux et remplacera les noms impropres donnés à ces composés tels que le foie de *soufre*, l'*hépar*, la *pyrite*, etc.

Les noms anciens de certains acides ont été remplacés par ceux qui sont d'accord avec les principes de la nouvelle nomenclature et qui indiquent leur composition réelle.

Le nom d'acide *vitriolique* a été remplacé par celui d'acide *sulfurique*.

L'acide auquel Black avait donné le nom d'*air fixe* a été remplacé par celui d'*acide carbonique*.

La dénomination de *chaux métalliques* donnée aux corps qui s'unissent aux acides pour former des sels a été remplacée par celle d'*oxydes métalliques*.

Le nom d'*alliages* a été donné aux combinaisons des métaux entre eux.

Tels sont les principes de la nomenclature proposée d'abord par Guyton de Morveau et qui a été généralement adoptée à la suite du travail publié en commun par Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy.

On voit que cette nomenclature est basée sur la constitution des acides, des bases et des sels, telle qu'elle a été établie par Lavoisier.

Dans la théorie de Lavoisier, les acides et les bases résultent de la combinaison des corps simples avec l'oxygène et les sels sont formés par l'union des acides avec les bases.

La nomenclature des acides et celle des bases rappellent la constitution de ces composés et leur degré d'oxydation.

La nomenclature des sels exprime également la nature des composants.

Le nom de sulfite de protoxyde de fer indique que ce sel est formé par la combinaison de l'acide sulfureux avec le protoxyde de fer ; celui de sulfate de peroxyde de fer rappelle que ce sel résulte de l'union de l'acide sulfurique avec le peroxyde de fer.

Lavoisier savait bien que les groupements moléculaires qui représentent la constitution de ces deux sels ne pouvaient pas être rigoureusement démontrés ; mais comme le principe de la nomenclature des sels reposait sur la constitution du composé, il a adopté l'hypothèse qui lui paraissait présenter le plus de vraisemblance et il a admis que, dans la combinaison saline, l'acide et la base conservaient leur groupement primitif.

Il a donc représenté le sulfate de potasse résultant de l'union de l'acide sulfurique avec la potasse par la formule SO^3,KO, et non par cette autre formule SO^4K : en un mot, il a fait la supposition la plus simple, ce qui a permis de donner également une grande simplicité à la nomenclature chimique.

Cette hypothèse de la conservation des groupements primitifs dans la combinaison saline, est-elle l'expression de la vérité? Je crois que cette question, dans l'état actuel de la science, ne peut pas être résolue.

Mais ce que l'on peut facilement démontrer, c'est qu'elle est plus simple que toutes celles qui ont été proposées depuis Lavoisier et qu'elle ne présente pas les inconvénients des autres théories qui ont été émises sur la constitution des acides et des sels.

Davy, qui s'est appliqué, dans plusieurs de ses travaux, à combattre les vues de Lavoisier, se basant sur la découverte des hydracides que Lavoisier ne connaissait pas, a voulu démontrer qu'il n'existe que des hydracides : ainsi l'acide sulfurique hydraté que nous représentons par la formule SO^3,HO doit être écrit de la manière suivante dans la théorie de Davy : SO^4,H, et résulte de la combinaison du radical SO^4 avec l'hydrogène.

Lorsque l'acide sulfurique se combine avec la potasse, nous représentons la réaction par la formule suivante :

$$SO^3,HO + KO = SO^3,KO + HO.$$

Davy l'exprime ainsi en l'assimilant à celle d'un hydracide sur une base :

$$SO^4,H + KO = SO^4,K + HO$$
$$ClH + KO = ClK + HO,$$

SO^4 est un radical qui fonctionnerait comme le chlore.

C'est cette hypothèse de Davy que Dulong a appliquée à la constitution de l'acide oxalique et des oxalates.

Dulong a proposé de considérer l'acide oxalique C^2O^3,HO comme une combinaison du radical C^2O^4 avec l'hydrogène :

$$C^2O^3,HO = C^2O^4,H.$$

La combinaison de l'acide oxalique avec les bases est représentée alors par la formule suivante :

$$C^2O^4,H + KO = C^2O^4,K + HO.$$

Il est impossible de ne pas reconnaître le côté ingénieux de la théorie de Davy, qui, dans bien des cas, paraît simplifier la combinaison saline en rapprochant l'action des oxacides sur les bases, de celle des hydracides.

Aussi, cette théorie est-elle adoptée aujourd'hui par un grand nombre de chimistes : nous nous trouvons, sur ce point, partagés en deux camps : dans le premier sont placés les chimistes qui admettent la théorie de Lavoisier, on les nomme *chimistes dualistiques ;* dans le second se trouvent les *chimistes unitaires* qui partagent les idées de Davy et de Dulong.

La théorie de Davy présente cependant de graves inconvénients qu'il est facile de faire ressortir.

Dans la théorie de Davy, les sels seraient représentés par les formules suivantes :

Azotates.	AzO^6,M
Sulfates.	SO^4,M
Carbonates	CO^3,M
Arséniates.	AsO^6,M
Etc.	

En un mot, chaque sel contiendrait un radical suroxygéné, purement hypothétique, et dont l'existence dans le sel ne peut pas être démontrée.

La chimie, qui doit être avant tout basée sur l'observation et sur l'expérience, entre ainsi dans la voie de l'hypothèse et tombe en quelque sorte dans les inconvénients que l'on reprochait avec tant de raison à la théorie du phlogistique.

Cette théorie de Davy qui assimile tous les oxacides aux hydracides et qui représente la réaction saline par un phénomène de substitution dans lequel l'hydrogène de l'acide est simplement déplacé par un métal, ne tient aucun compte de la production des sels, qu'on réalise si facilement en mettant en présence un acide anhydre et une base anhydre.

On sait aujourd'hui avec quelle énergie les acides anhydres tels que les acides silicique, borique, stannique, carbonique, sulfureux, se combinent aux bases anhydres pour former des sels.

Cette réaction s'explique naturellement dans la théorie de Lavoisier, qui fait dériver la molécule saline de la combinaison de l'acide anhydre avec la base : elle ne se comprend pas dans la théorie de Davy, puisque l'hydrogène n'existe pas dans le mélange des deux corps anhydres qui sont mis en présence.

Sans prétendre que la constitution saline ait été rigoureusement démontrée, nous trouvons que celle qui a été proposée par Lavoisier est de beaucoup la plus simple et qu'elle se prête facilement à l'interprétation des phénomènes chimiques ; nous l'admettrons donc dans notre *Encyclopédie chimique :* c'est elle qui a donné naissance à la nomenclature dont nous allons rappeler les principes.

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

Les noms de plusieurs corps simples ont été tirés souvent de leurs propriétés essentielles. Le mot *chlore*, par exemple, rappelle la couleur verdâtre de ce gaz ; le mot *brome*, l'odeur fétide de ce corps.

On divise ordinairement les corps simples en deux classes : *Métalloïdes* et *Métaux*.

Cette distinction n'est pas rigoureuse. Ainsi l'arsenic pourrait être placé indifféremment parmi les métaux ou parmi les métalloïdes, et certains métaux, tels que l'antimoine ou l'osmium, présentent de l'analogie avec les métalloïdes. Nous adopterons cependant cette division, parce qu'elle a pour elle l'assentiment d'un grand nombre de chimistes, et qu'elle offre d'ailleurs un secours utile pour l'étude des corps simples.

Les métaux se distinguent des métalloïdes par la propriété essentielle de former des *bases* en s'unissant à l'oxygène ; tandis que les métalloïdes, en se combinant avec ce gaz, ne produisent jamais que des composés neutres ou acides. On ne connaît aucune *base salifiable* qui résulte de la combinaison d'un métalloïde avec l'oxygène.

LISTE DES MÉTALLOIDES ET DES PRINCIPAUX MÉTAUX.

MÉTALLOÏDES.

Arsenic.	Carbone.	Iode.	Silicium.
Azote.	Chlore.	Oxygène.	Soufre.
Bore.	Fluor.	Phosphore.	Tellure.
Brome.	Hydrogène.	Sélénium.	

MÉTAUX.

Aluminium.	Erbium.	Nickel.	Strontium.
Antimoine.	Etain.	Niobium.	Tantale.
Argent.	Fer.	Or.	Terbium.
Baryum.	Glucinium.	Osmium.	Thallium.
Bismuth.	Ilménium.	Palladium.	Thorium.
Cadmium.	Indium.	Pélopium.	Titane.
Cæsium.	Iridium.	Platine.	Tungstène.
Calcium.	Lanthane.	Plomb.	Uranium.
Cérium.	Lithium.	Potassium.	Vanadium.
Chrôme.	Magnésium.	Rhodium.	Yttrium.
Cobalt.	Manganèse.	Rubidium.	Zinc.
Cuivre.	Mercure.	Ruthénium.	Zirconium.
Didyme.	Molybdène.	Sodium.	

Les progrès de la chimie minérale et surtout l'analyse spectrale ont fait découvrir, dans ces dernières années, plusieurs métaux nouveaux dont nous donnons ici la liste, tout en reconnaissant que quelques-uns n'ont pas encore une existence certaine.

Cæsium.	Holmium.	Norwegium.	Scandium.
Davyum.	Indium.	Philippium.	Thallium.
Décipium.	Itterbium.	Rubidium.'	Thulium.
Gallium.	Mosendrum.	Samarium.	

I. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

On distingue les composés oxygénés en trois classes, les *acides*, les *bases* et les *corps neutres* ou *indifférents*. Les acides et les bases peuvent s'unir entre eux de manière à former des composés plus complexes appelés *sels ;* les sels eux-mêmes peuvent se combiner entre eux et constituer des *sels doubles*.

Les corps oxygénés sont souvent désignés, basiques ou neutres, sous le nom d'*oxydes*.

1° ACIDES

La plupart des acides possèdent une saveur piquante et peuvent agir sur diverses matières colorantes, notamment sur le bleu de tournesol, qu'ils font passer au rouge. On se sert fréquemment, dans les laboratoires, de teinture de tournesol ou de papier bleui avec cette même matière, pour reconnaître les acides. Mais certains acides faibles n'agissent pas sur le tournesol ; on les range parmi les acides parce qu'ils se combinent avec les bases, ce qui est la propriété caractéristique des acides.

Les *acides* sont produits par la combinaison d'un corps simple, métalloïde ou métal, avec l'oxygène; leurs noms sont fixés d'après les règles suivantes :

Lorsqu'un corps simple se combine avec l'oxygène en une seule proportion pour former un acide, le nom de ce composé se forme du nom français, latin ou grec, qui désigne le corps simple, suivi de la terminaison *ique*.

Exemple : L'acide formé par la combinaison du *silicium* avec l'*oxygène* se nomme *acide silicique*.

Quand un corps simple se combine avec l'oxygène en deux proportions pour former deux acides, celui qui contient le moins d'oxygène prend la terminaison *eux*, et le plus oxygéné conserve la terminaison *ique*.

Exemple : Les deux acides formés par la combinaison de l'*arsenic* avec l'*oxygène* sont appelés *acide arsénieux*, *acide arsénique*.

Enfin, lorsqu'un corps simple se combine en quatre proportions avec l'oxygène pour former des acides, on place la préposition *hypo* (sous) avant le nom de chacun des deux acides terminés en *eux* ou en *ique*. Cette préposition indique toujours une quantité d'oxygène plus faible que celle qui est contenue dans l'acide terminé en *eux* ou en *ique* dont le nom n'est pas précédé de cette même préposition *hypo*.

Exemple : Les acides formés de *chlore* et d'*oxygène* ont reçu les noms suivants:
Acide hypochloreux;
Acide chloreux ;
Acide hypochlorique ;
Acide chlorique.

Dans ces composés, la proportion d'oxygène va en augmentant de l'acide hypochloreux à l'acide chlorique.

Il existe un acide plus oxygéné que l'acide chlorique; on le distingue de celui-ci, et l'on indique en même temps qu'il contient plus d'oxygène que l'acide chlorique pour la même quantité de chlore, en faisant précéder le mot *chlorique* de la préposition *hyper* ou, par abréviation, *per*. On le nomme *acide perchlorique* ou acide *hyperchlorique*.

Cette règle a été appliquée à d'autres acides, tels que l'*acide permanganique*.

2° BASES OU OXYDES

Certaines bases énergiques, ou *alcalis*, la *potasse* ou *protoxyde de potassium*, par exemple, possèdent une saveur âcre, brûlante ou *caustique*, qui diffère complètement de la saveur des acides; de plus, elles agissent sur certaines matières colorantes ; elles verdissent le sirop de violette et ramènent au bleu le tournesol rougi par les acides. Ces propriétés servent souvent à reconnaître les bases ; mais un grand nombre de bases n'agissent pas sur les réactifs colorés ; on les classe parmi les bases parce que l'on constate qu'elles peuvent s'unir aux acides, ce qui est le caractère essentiel des bases.

La nomenclature des bases est la même que celle des corps neutres.

3° CORPS NEUTRES OU INDIFFÉRENTS

On donne ce nom aux composés oxygénés qui ne peuvent se combiner ni avec les acides, ni avec les bases. Les corps neutres n'exercent aucune action sur les matières colorantes.

Pour former les noms des corps neutres et des bases, qu'on réunit souvent sous le nom commun d'*oxydes*, on a adopté les règles suivantes :

Lorsqu'un corps simple ne forme qu'un oxyde en se combinant avec l'oxygène, on désigne ce composé en énonçant le nom collectif *oxyde*, qu'on fait suivre du nom du corps simple précédé de la préposition *de :* ainsi la combinaison du *cadmium* avec l'*oxygène* se nomme *oxyde de cadmium*.

Si le corps simple peut s'unir en plusieurs proportions avec l'oxygène, on désigne les composés qui résultent de cette combinaison en faisant précéder le nom collectif *oxyde* des mots *proto*, *sesqui*, *deuto*, ou *bi*, *per*, etc., qui expriment des quantités d'oxygène progressivement croissantes. *Sesqui* signifie *une fois et demie*.

Exemples : Protoxyde de manganèse, de fer, de cuivre, d'étain;
Sesquioxyde de manganèse, de fer, de chrome;
Bioxyde de manganèse, de cuivre, de mercure ;
Protoxyde d'azote, Deutoxyde d'azote.

On donne souvent le nom de *peroxyde* à celui des oxydes qui contient le plus d'oxygène et qui conserve encore les caractères génériques des oxydes. On dit : peroxyde de fer, peroxyde de manganèse.

Les derniers degrés d'oxydation d'un métal forment presque toujours de véritables acides. Tels sont les acides manganique et permanganique, les acides ferrique, antimonique, stannique, chromique, etc.

Les métalloïdes ne forment jamais de bases en s'unissant à l'oxygène.

Il existe certains oxydes contenant moins d'oxygène que les protoxydes ; on a nommé ces corps *sous-oxydes*.

Aux règles qui précèdent il faut citer quelques exceptions consacrées par l'usage ; ainsi :

Le protoxyde	d'hydrogène a continué à s'appeler		Eau.
—	de potassium	—	Potasse.
—	de sodium	—	Soude.
—	de calcium	—	Chaux.
Le sesquioxyde d'aluminium		—	Alumine.
L'acide silicique		—	Silice.

Lorsqu'on fait agir un acide sur une base, on constate ordinairement que les propriétés de l'acide et de la base se neutralisent réciproquement : ainsi, l'acide, qui d'abord rougissait la teinture de tournesol, perd cette propriété à mesure qu'on le mélange avec la base : dans ce cas l'acide et la base se combinent pour former un *sel*.

Un sel est donc la combinaison d'un acide et d'une base. Quand on décompose un sel par un courant électrique, l'acide se rend au pôle positif de la pile et la base au pôle négatif : c'est ce qu'on exprime en disant que l'acide est l'*élément électro-négatif* et la base l'*élément électro-positif*.

Pour nommer un sel, on doit avoir égard :

1° A la nature de l'acide ; 2° à la nature de la base ; 3° aux proportions suivant lesquels l'acide et la base sont combinés.

Tout acide dont la terminaison est en *ique* formera des sels dont la terminaison sera en *ate*.

Tout acide dont la terminaison est en *eux* formera des sels dont la terminaison sera en *ite*.

Les nouveaux noms terminés en *ate* ou en *ite* seront suivis de la préposition *de* et du nom de l'oxyde qui entre dans le sel.

Exemples : L'acide sulfurique et le protoxyde de fer donneront le sulfate de protoxyde de fer.

L'acide sulfureux et le protoxyde de fer donneront le sulfite de protoxyde de fer.

L'acide hyposulfurique et le protoxyde de fer donneront l'hyposulfate de protoxyde de fer.

L'acide hyposulfureux et le protoxyde de fer donneront l'hyposulfite de protoxyde de fer.

Il arrive souvent que, pour abréger les noms des sels, on supprime le mot oxyde : ainsi, le sel formé par la combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxyde de plomb

est appelé *sulfate de plomb;* mais il faut se rappeler que les acides ne se combinent jamais avec les *métaux*, mais bien avec les *oxydes métalliques*.

Les corps acides et les corps basiques peuvent se *neutraliser* plus ou moins exactement et perdre plus ou moins complètement leur action sur les réactifs colorés.

Lorsque le sel est aussi rapproché que possible de l'état neutre, son nom est formé d'après les règles précédentes; mais si la proportion de l'acide est plus grande que dans les sels neutres, on donne à ce sel le nom de *sel acide*. C'est ainsi que l'on nomme *sulfate acide de potasse* une combinaison d'acide sulfurique et de potasse qui rougit la teinture de tournesol.

Si la base est en excès, le nom générique du sel est précédé de la préposition *sous*. Ainsi on dit : *sous-acétate de plomb, sous-azotate de bismuth;* les sous-sels sont aussi appelés *sels basiques*. Souvent même, dans la nomenclature des sels acides ou des sels basiques, on indique par le nom du sel les rapports suivant lesquels l'acide et la base se trouvent combinés ; ainsi la quantité d'acide étant supposée égale à 1 dans le sel neutre, pour nommer un sel acide on emploiera les mots *sesqui, bi, tri, quadri,* suivant que les quantités d'acide seront représentées par 3/2, 2, 3, 4, etc.

On dira donc un *sesquisulfate*, un *bisulfate*, un *trisulfate*, etc.

On suivra une règle analogue pour nommer les *sous-sels :* on joindra au nom du sel les mots *sesquibasique, bibasique, tribasique*, etc., suivant que les proportions de base relativement à celle qui entre dans le sel neutre seront 3/2, 2, 3, etc. Ainsi on dira : *acétate de plomb tribasique*.

II. — COMPOSÉS BINAIRES DONT L'OXYGÈNE N'EST PAS UN DES ÉLEMENTS.

HYDRACIDES.

On donne le nom d'*hydracides* à des composés binaires acides formés par la combinaison de l'hydrogène avec un métalloïde. Ces composés présentent les mêmes caractères généraux que les acides oxygénés, qu'on appelle par opposition *oxacides*.

Les noms de ces composés se forment du nom du corps simple, qui est quelquefois appelé *radical*, suivi de la terminaison *hydrique*.

Ainsi les hydracides produits par l'union de l'*hydrogène* avec le *chlore*, le *brome*, l'*iode*, sont nommés *acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique*.

Il est à remarquer que l'hydrogène ne forme jamais qu'un seul hydracide avec le même radical.

Les noms actuels des hydracides ont été substitués aux noms plus anciens, tels que *acides hydrochlorhique, hydrobromique*, etc., afin de placer toujours en première ligne les noms des corps électro-négatifs, chlore, brome, etc., d'après la convention généralement adoptée dans la nomenclature.

COMPOSÉS BINAIRES NON ACIDES.

Lorsqu'un métalloïde se combine avec un métal, on nomme la combinaison qui en résulte en donnant au métalloïde la terminaison *ure*, qu'on fait suivre du nom du métal : ainsi les combinaisons du *soufre* ou du *chlore* avec le *fer* seront nommées *sulfure de fer*, *chlorure de fer*.

Si le métalloïde se combine avec le métal en plusieurs proportions, on fait précéder le nom générique des prépositions *proto*, *sesqui*, *deuto* ou *bi*, *trito* ou *tri*, *quadri*, *penta*, etc., *per*. Ainsi pour nommer les différentes combinaisons du *potassium* avec le *soufre*, qui sont entre elles comme les nombres 1/3/2, 2, 3, 4, 5, on dira : *protosulfure*, *sesquisulfure*, *bisulfure*, *trisulfure*, *quadrisulfure*, *pentasulfure de potassium*.

Cette nomenclature s'applique aussi aux composés binaires qui résultent de l'action d'un hydracide sur un oxyde : dans ce cas, le radical de l'hydracide prend la terminaison *ure*. Ainsi l'*acide chlorhydrique*, en réagissant sur l'*oxyde de fer*, produit du *chlorure de fer* et de l'eau; l'*acide sulfhydrique* se combinant à l'*oxyde de mercure* forme du *sulfure de mercure* et de l'eau.

Certaines bases, comme l'ammoniaque, se combinent intégralement avec les hydracides pour former de véritables sels. Dans ce cas, le sel prend la terminaison *ate;* ainsi, la combinaison de l'*acide chlorhydrique* avec *l'ammoniaque* se nomme *chlorhydrate d'ammoniaque*.

Quand deux métalloïdes se combinent entre eux, le nom du corps qui résulte de la combinaison se compose des noms des deux corps simples en donnant la terminaison *ure* au corps électro-négatif, c'est-à-dire à celui qui se porte au pôle positif de la pile, quand on soumet le composé à l'action d'un courant électrique. Exemple : *sulfure d'arsenic*, *chlorure de phosphore*, etc.

On donne souvent aux combinaisons gazeuses que l'hydrogène forme avec plusieurs métalloïdes des noms qui font exception aux règles précédentes. Ainsi on dit : *hydrogène phosphoré*, *arsénié*, *carboné*, au lieu de : *phosphure*, *arséniure*, *carbure d'hydrogène*.

SULFACIDES, CHLORACIDES, ETC.

Certains sulfures ont la propriété de s'unir à d'autres sulfures pour produire des combinaisons qui peuvent être comparées aux sels. Le *sulfure de carbone* et le *persulfure d'arsenic*, par exemple, se combinent avec le *sulfure de potassium;* les composés qui se forment dans ce cas portent les noms génériques de *sulfosels*. Les sulfures qui jouent le rôle d'acides sont appelés *sulfacides;* ceux qui jouent le rôle de bases portent le nom de *sulfobases*. Le sulfure de carbone et le persulfure d'arsenic, par exemple, sont des sulfacides, et on les appelle souvent *acide sulfocarbonique*, *acide sulfarsénique*. Ces noms terminés en *ique* présentent l'inconvénient de faire croire que ces sulfures contiennent de l'oxygène. Les combinaisons formées par ces sulfures avec le sulfure de potassium sont appelées *sulfocarbonate de potasse*, *sulfarséniate de potasse*. Il serait plus exact de dire : *sulfocarbonate de*

sulfure de potassium, sulfarséniate de sulfure de potassium, ou, en abrégeant, *sulfocarbonate de potassium, sulfarséniate de potassium.*

Les chlorures, les bromures, les iodures, se combinent entre eux et forment des corps que l'on peut assimiler aux sels; l'un des composés binaires joue le rôle d'acide, et l'autre le rôle de base. Ainsi le chlorure d'or, se combinant avec le chlorure de potassium, produit un composé analogue à un sel, que l'on nomme *chloro-aurate de potasse*. On devrait dire : *chloro-aurate de chlorure de potassium,* ou, pour abréger, *chloro-aurate de potassium.*

Tels sont les principes généraux de nomenclature chimique qui s'appliquent à presque tous les corps qui seront étudiés dans la chimie minérale.

Quant à la nomenclature des substances organiques, nous ne la ferons connaître que dans la partie de notre ouvrage qui sera consacrée à cette classe de composés chimiques.

DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS

Par M. URBAIN

Répétiteur à l'Ecole Centrale.

Un article qui paraîtra ultérieurement donnera sur les *équivalents* tous les développements qu'exige l'importance de cette question. Dans la note que nous publions actuellement, nous nous contenterons de parler de la détermination pratique des équivalents.

Rappelons toutefois comment les chimistes ont été conduits à la notion de l'équivalent.

L'expérience a montré que lorsque les différents corps simples ou composés réagissent les uns sur les autres, c'est toujours proportionnellement à certains poids ou à des multiples simples de ces poids.

L'analyse chimique a pu faire connaître les rapports suivant lesquels différents corps simples peuvent se remplacer dans un même composé en donnant des combinaisons analogues.

Ainsi, plonge-t-on, comme l'a fait Richter, une lame de cuivre dans une dissolution de sulfate d'argent contenant 108 grammes de ce métal, tout l'argent se précipite à l'état métallique, tandis qu'une certaine quantité de cuivre entre en dissolution; on reconnaît qu'il ne se dégage pas de gaz dans cette décomposition, qu'il ne reste pas d'acide sulfurique libre, qu'il y a eu simplement remplacement dans le composé des 108^{gr} d'argent par $31^{gr},7$ de cuivre. Une lame de cadmium introduite dans la liqueur bleue que nous venons d'obtenir donne lieu à un phénomène analogue: les $31^{gr},7$ de cuivre sont précipités et remplacés par $55^{gr},7$ de cadmium. En opérant de la même façon, nous pourrions substituer aux $75^{gr},7$ de cadmium $33^{gr},5$ de zinc.

Si l'on avait mis ces $33^{gr},5$ de zinc en présence de l'acide sulfurique hydraté, on eût observé qu'ils déplaçaient 1 gramme d'hydrogène.

Or ce poids 1 d'hydrogène était uni à 8 d'oxygène dans l'eau de l'acide sulfurique comme les métaux précédents étaient unis à 8 d'oxygène dans les sulfates correspondants. Les poids 108 d'argent, 31,7 de cuivre, 55,7 de cadmium, 33,5 de zinc, 1 d'hydrogène *s'équivalent* donc vis-à-vis de 8 d'oxygène dans les différents sulfates que nous avons employés.

En opérant de même sur d'autres composés de ces métaux, nous trouverons que, dans tous les cas, lorsque le cuivre se substituera à l'argent, ce sera toujours dans le rapport de $\frac{31,7}{108}$, le zinc à l'argent dans le rapport de $\frac{33,5}{108}$, etc.

Les nombres qui expriment ces rapports sont appelés *nombres proportionnels*. Pour passer de ces rapports aux nombres déterminés que nous connaissons sous le nom d'*équivalents*, il suffit de se donner arbitrairement la valeur de l'équivalent d'un corps simple.

On a d'abord pris l'équivalent de l'oxygène = 100, mais cette convention avait l'inconvénient de conduire à des nombres très élevés pour les équivalents des différents corps. On a adopté aujourd'hui 1 pour l'équivalent de l'hydrogène, ce corps simple étant celui qui possède le poids spécifique le plus faible. Les nombres qui représenteront les équivalents seront dans ce système douze fois et demie moins forts que dans le précédent, car 12,50 est l'équivalent de l'hydrogène par rapport à 100 d'oxygène ; mais si les nombres sont changés, le rapport entre ces nombres reste le même, et si l'on veut passer de l'équivalent d'un corps rapporté à 100 d'oxygène à son équivalent rapporté à 1 d'hydrogène, il suffit de le diviser par l'équivalent de l'hydrogène rapporté à 100 d'oxygène, c'est-à-dire par 12,50.

Dans cet ouvrage, les symboles servant à désigner les différents corps représentent en même temps les équivalents de ces corps.

D'une manière générale, pour déterminer l'équivalent d'un corps, on combine ce corps avec un autre dont on connaît l'équivalent et l'on cherche le rapport des poids suivant lequel ils se sont unis. Le nombre représentant le poids du premier corps uni à l'équivalent du second sera son équivalent ou un multiple de cet équivalent. Pour fixer le coefficient dont le nombre obtenu doit être affecté pour représenter l'équivalent, il faut faire intervenir plusieurs considérations qui seront exposées avec détail dans un article spécial, et dont on trouvera de nombreux exemples dans les développements qui vont suivre.

ÉQUIVALENT DE L'OXYGÈNE.

L'équivalent de l'oxygène a été déterminé par Berzélius et Dulong à l'aide de deux méthodes qui conduisent à des résultats identiques (*Ann. de chim. et de phys.* (2) XV, 1820).

En partant de la composition de l'eau en volume, qu'ils ont trouvée formée de deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène et prenant pour densité du premier gaz 0,0688 et pour celle du second 1,1026, données par Biot et Arago, ils ont obtenu pour les poids des deux gaz qui constituent l'eau les nombres

$$0,0688 \times 2 = 0,1376 \text{ et } 1,1026$$

qui doivent être entre eux comme les équivalents de l'oxygène et de l'hydrogène.

Si l'on prend ce dernier comme unité, il vient pour l'équivalent de l'oxygène :

$$x = \frac{1,1026}{0,1376} = 8,01$$

En adoptant pour les densités de l'hydrogène et de l'oxygène les nombres plus exacts 0,0692 et 1,1056 obtenus par MM. Dumas et Boussingault, on trouve pour l'équivalent de l'oxygène 7,988.

Par la seconde méthode, Berzélius et Dulong déduisent l'équivalent de l'oxygène de la composition de l'eau en poids obtenue par synthèse. Dans ce but, ils chauffent un poids connu d'oxyde de cuivre dans un courant d'hydrogène et recueillent l'eau formée. La perte de poids subie par l'oxyde de cuivre donne la quantité d'oxygène contenue dans l'eau qui a pris naissance. Par différence on obtient le poids de l'hydrogène.

Il est résulté de ces expériences que l'eau est formée de 100 parties d'oxygène et de 12, 48 d'hydrogène. L'équivalent de l'oxygène devient alors :

$$\frac{100}{12{,}48}=8{,}01$$

M. Dumas, dans un mémoire resté classique, a déterminé de nouveau la composition de l'eau par synthèse en suivant le procédé de Berzélius et Dulong, mais en y apportant des perfectionnements qui le rendent rigoureux (*Ann. de chim. et de phys.* (3) VIII, p. 189, 1843).

Il a trouvé comme moyenne de quarante à cinquante expériences et après avoir produit plus d'un kilogramme d'eau, qu'elle est formée de

Oxygène.	100
Hydrogène.	12,50

L'équivalent de l'oxygène déduit de cette synthèse est

$$\frac{100}{2{,}105}=8$$

12,50

MM. Erdmann et Marchand, ayant de leur côté repris les déterminations de Berzélius et Dulong à l'époque où M. Dumas faisait ses expériences, sont arrivés aux mêmes résultats et ont adopté le nombre 8 pour l'équivalent de l'oxygène (*Ann. de chim. et de phys.* (3) VIII, p. 212, 1843).

ÉQUIVALENT DU SOUFRE.

Berzélius a déduit l'équivalent du soufre de l'analyse de l'acide sulfurique (*Ann. de chim. et de phys.* (2), XI, p. 72, 1819).

Pour connaître la composition de l'acide sulfurique, il transforme un poids connu de plomb en sulfate de plomb, en attaquant d'abord le métal par l'acide azotique, puis traitant l'azotate obtenu par l'acide sulfurique. 100 parties de plomb donnent 146,44 parties de sulfate de plomb calciné. Ce sel a pour formule PbO,SO^3. L'équivalent du plomb est 103, 5. La quantité d'oxygène unie à 100 parties de plomb est 7,729. La proportion d'oxygène entrant dans la constitution de l'acide sulfurique étant triple de celle qui se trouve dans l'oxyde de plomb, nous aurons dans cet acide $7{,}729 \times 3 = 23{,}187$ d'oxygène. Donc la quantité de soufre contenue dans 146,44 de sulfate de plomb sera :

$$146{,}44 - (100 + 23{,}187 + 7{,}729) = 15{,}524$$

L'acide sulfurique est donc formé de

Soufre.	15,524
Oxygène.	23,187

Nous tirons de là l'équivalent du soufre :

$$\frac{x}{24} = \frac{15,524}{23,187}$$
$$x = 16,06$$

MM. Erdmann et Marchand ont déduit l'équivalent du soufre de l'analyse du cinabre pur qu'ils ont trouvé formé de 86,211 de mercure et de 13,789 de soufre. En prenant 100 pour l'équivalent du mercure, on trouve pour l'équivalent du soufre un nombre très voisin de 16.

M. Struve a déterminé l'équivalent du soufre en réduisant le sulfate d'argent par l'hydrogène. Il reste de l'argent pur. Comme moyenne de six expériences et en adoptant 108 pour l'équivalent de l'argent, il trouve 16 pour celui du soufre (*Ann. der chem. und Pharm.*, LXXX, p. 205).

La méthode choisie par M. Dumas consiste à transformer l'argent en sulfure en chauffant un poids connu d'argent dans la vapeur de soufre. On termine la calcination dans un courant d'acide carbonique pour se débarrasser de l'excès du soufre. (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LV, p. 147, 1859).

M. Dumas trouve, par exemple, que 9 gr.,9393 d'argent exigent 1gr, 473 de soufre pour être transformés en sulfure. On en tire

$$\frac{x}{108} = \frac{1,473}{9,9393}$$
$$x = 16,005$$

M. Dumas a adopté le chiffre 16.

M. Stas par la synthèse de sulfure d'argent et la réduction du sulfate d'argent par l'hydrogène est arrivé à un nombre un peu plus élevé. En adoptant 107,943 pour l'équivalent de l'argent (voyez *Argent*), ses expériences l'ont conduit à adopter 16,0371 pour l'équivalent du soufre (*Bull. de l'Acad. de Bruxelles* (2) X, p. 208, 1860).

ÉQUIVALENT DU SÉLÉNIUM.

Berzélius (*Ann. de chim. et de phys.* (2) IX, 1818), a fixé l'équivalent du sélénium en utilisant la décomposition par l'eau du chlorure de sélénium. Pour cela, il transforme le sélénium en chlorure par un courant de chlore et trouve que 100 parties de sélénium absorbent 179 parties de chlore sec. Ce chlorure, traité par l'eau, est transformé en acide chlorhydrique et acide sélénieux. La quantité d'oxygène unie à 100 parties de sélénium dans l'acide sélénieux sera donc

$$\frac{x}{179} = \frac{8}{35,5}$$
$$x = 40,33$$

Or l'acide sélénieux est isomorphe avec l'acide sulfureux, c'est-à-dire qu'il contient l'équivalent de sélénium uni à 2 équivalents d'oxygène. Par suite nous obtiendrons l'équivalent du sélénium en posant :

$$\frac{x}{16} = \frac{100}{40,55}$$
$$x = 59,67$$

Mitscherlich a trouvé en 1827 que 100 parties de sélénium absorbent 60,495 parties d'oxygène pour donner de l'acide sélénique, ce qui porte également l'équivalent du sélénium à 59,67.

M. Saec (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XXI, 1847), a déterminé l'équivalent du sélénium :

1° En oxydant le sélénium par l'acide azotique ;

2° En réduisant l'acide sélénieux par l'acide sulfureux ;

3° Par l'analyse du sélénite de baryte.

La moyenne des deux premières séries d'expériences lui fournit le nombre 59,25 pour cet équivalent. L'analyse du sélénite de baryte lui donna 59,31, et il adopta 59,27, moyenne de ces deux nombres.

Plus récemment, M. Dumas a déduit l'équivalent de ce métalloïde en faisant la synthèse de son chlorure; il trouva comme moyenne de 7 expériences, 59,75 pour cet équivalent (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 1859).

ÉQUIVALENT DU TELLURE.

En 1815, Berzélius avait trouvé pour l'équivalent du tellure 64,51. Dans un mémoire plus récent (*Ann. de chim. et de phys.* (2), LVIII, 1835), il montra que le tellure forme, comme le soufre et le sélénium, deux acides dont les quantités d'oxygène sont entre elles comme les nombres 2 et 3. Il trouva que 1gr,5715 de tellure oxydé par l'acide azotique avaient donné 1gr,9655 d'acide tellureux et que 2gr,88125 de tellure avaient fourni 3gr,600 de ce même acide. La moyenne de ces deux déterminations porte l'équivalent du tellure à 64,14.

M. Hauer a déduit depuis l'équivalent du tellure de l'analyse du bromure double de tellure et de potassium KBr, $TeBr^2$. Il est arrivé ainsi au nombre 64.

Enfin M. L. Wills a répété les expériences de ces savants et a trouvé :

par la méthode d'oxydation.	63,85
par l'analyse du bromure double.	63,40

dont la moyenne est 63,62 (*Jour. of the Chemic. Soc.*, XXX, p. 704, 1879).

ÉQUIVALENTS DU CHLORE, DE L'ARGENT ET DU POTASSIUM.

Les équivalents de ces trois corps se déterminent simultanément, la fixation de un des trois entraînant celle des deux autres. Pour ne pas nous répéter, nous les donnerons ensemble.

Les recherches de Berzélius conduisaient pour les équivalents du chlore, de l'argent et du potassium aux nombres 35,41 — 108,20 et 39,19.

M. Marignac a repris les déterminations de Berzélius par les mêmes méthodes, c'est-à-dire :

1° En évaluant le poids de chlorure de potassium laissé par la calcination du chlorate de potasse ;

2° En cherchant combien un poids donné de chlorure de potassium peut produire de chlorure d'argent par double décomposition ;

3° Par l'analyse du chlorure d'argent (*Bibliot. univ. de Genève*, XL et XLVI, 1842 et 1843).

Il a obtenu ainsi :

Chlore.	35,456
Argent	107,92
Potassium.	39,11

M. Marignac a controlé ces résultats par l'analyse du chlorate d'argent, qui par la calcination a laissé un poids de chlorure d'argent égal à celui qu'il avait calculé.

M. Pelouze (*Compt. rend. de l'Acad.*, XV, p. 959), a vérifié l'exactitude des nombres de M. Marignac en décomposant le chlorate de potasse par la chaleur.

M. Maumené a déterminé ces équivalents en suivant des méthodes différentes (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XVIII, p. 41, 1846). Il fixe d'abord l'équivalent de l'argent en décomposant par la chaleur l'oxalate et l'acétate d'argent.

Il rattache ainsi l'équivalent de l'argent à celui du carbone si exactement déterminé par MM. Dumas et Stas. La moyenne de neuf déterminations lui donne le nombre 108,105.

L'équivalent de l'argent étant alors connu, il fixe celui du chlore en réduisant par l'hydrogène un poids connu de chlorure d'argent et il trouve que 100 parties d'argent s'unissent à 32,726 de chlore pour former le chlorure d'argent. Berzélius avait trouvé 32,75.

Nous pouvons tirer de ces données l'équivalent du chlore par la proportion :

$$\frac{x}{108,105} = \frac{32,726}{100}$$
$$x = 35,378$$

Pour fixer l'équivalent du chlorure de potassium il précipite un poids connu de ce corps par l'azotate d'argent. $29^{gr},8065$ de chlorure de potassium lui ont donné $57^{gr},456$ de chlorure d'argent. D'où

$$\frac{x}{143,483} = \frac{29,8065}{57,456}$$
$$x = 74,44$$

L'équivalent du chlorure de potassium étant connu, celui du potassium devient

$$74,44 - 35,378 = 39,06$$

Enfin M. Maumené a vérifié l'exactitude des équivalents du chlore et du potassium en calcinant le chlorate de potasse qui lui a laissé 60,791 de chlorure de potassium pour 100 au lieu de 60,780 qu'indiquait le calcul.

En 1859, M. Dumas a déterminé l'équivalent du chlore en eherchant de eombien augmente un poids donné d'argent qu'on transforme en chlorure par un eourant de ehlore. En prenant 108 pour l'équivalent de l'argent, M. Dumas a trouvé 35,50 pour eelui du ehlore (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LV, p. 136, 1859).

Laurent en transformant l'argent en ehlorure par l'eau régale avait obtenu aussi 35,50.

M. Stas a entrepris en 1860 de nouvelles recherehes sur les équivalents de ees trois eorps (*Bul. de l'Acad. de Bruxelles* (2), X, p. 208, 1860). Ses déterminations reposent sur les réaetions suivantes :

1° La transformation de l'argent en chlorure par un eourant de chlore au rouge lui a montré que 100 parties d'argent produisent 132,842 de chlorure.

2° La formation du chlorure d'argent au moyen de la préeipitation de l'azotate par l'aeide chlorhydrique gazeux lui a donné pour 100 parties d'argent 132,844 de chlorure.

3° Il a déterminé ensuite ee qu'il appelle le rapport proportionnel entre l'argent et le ehlorure de potassium et a trouvé que 100 parties d'argent équivalent à 69,103 de chlorure de potassium.

4° Il a fixé l'équivalent du chlore par la décomposition du chlorate d'argent et du ehlorate de potasse en chlorures correspondants par la ealcination.

L'équivalent de l'oxygène étant représenté par 8, M. Stas déduit de l'ensemble de ses reeherches les nombres suivants :

Chlore.	35,46
Argent	107,943
Potassium.	39,13

ÉQUIVALENT DU BROME.

L'équivalent du brome a d'abord été déterminé par Balard (*Ann. de chim. et de phys.* (2), XXXII, 1826). L'analyse du bromure de potassium et la réduction du bromure d'argent par l'hydrogène l'avaient eonduit au nombre 75,43.

Liebig en préeipitant par le bromure de potassium une quantité eonnue d'argent avait trouvé 75,28.

Berzélius obtint pour l'équivalent du brome 78,26 en transformant le bromure d'argent en ehlorure par un courant de ehlore sec (*Ann. de chim. et de phys.* (2), XL, 1829).

M. Dumas reprit plus tard les expériences de Berzélius et trouva que $5^{gr},769$ de bromure d'argent fondu donnent 4,403 de ehlorure ; on en déduit 80,02 pour l'équivalent du brome. M. Dumas adopta 80 (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LV, 1859).

M. Marignac a fixé l'équivalent du brome par des méthodes analogues à celles qui lui ont donné l'équivalent du ehlore (*Bibliot. univ. de Genève*, XLVI, p. 330, 1843). De la synthèse du bromure d'argent, il a déduit le nombre 79,945. La préeipitation de l'azotate d'argent par le bromure de potassium lui a donne 79,968, et l'analyse du bromate de potasse 79,99. M. Marignac eonelut qu'en admettant le nombre 80 on doit s'écarter fort peu de la vérité.

M. Stas, par l'analyse du bromate d'argent et la synthèse du bromure est arrivé au nombre 79,952 pour l'équivalent du brome (*Mém. de l'Acad. roy. de Belg.*, XXXV).

ÉQUIVALENT DE L'IODE.

L'équivalent de l'iode a été obtenu par des méthodes tout à fait analogues à celles qui ont été employées pour déterminer les équivalents du chlore et du brome.

Gay-Lussac, en 1814, a donné pour sa valeur 125,28.

Berzélius en transformant l'iodure d'argent en chlorure avait trouvé que 5 grammes d'iodure d'argent donnaient $5^{gr},062$ de chlorure, ce qui portait l'équivalent de l'iode à 126,26 (*Ann. de chim. et de phys.* (2), XL, 1829).

M. Marignac a déduit de la synthèse de l'iodure d'argent 126,840 pour l'équivalent de l'iode; par la double décomposition de l'iodure de potassium et de l'azotate d'argent, il a obtenu le nombre 126,847 (*Bibliot. univ. de Genève*, XLVI, 1843).

M. Dumas en suivant la même méthode que Berzélius est arrivé au nombre 127. Voici un exemple de ses expériences : $7^{gr},011$ d'iodure d'argent lui ont fourni $4^{gr},281$ de chlorure. Ces données permettent de calculer l'équivalent de l'iodure d'argent.

L'équivalent du chlorure d'argent étant 143,5, on a :

$$\frac{x}{143,51} = \frac{7,011}{4,281} \qquad x = 235,01$$

Si de ce nombre nous retranchons l'équivalent de l'argent, 108, il reste 127,01 pour celui de l'iode (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LV, p. 163, 1859).

M. Stas a repris récemment cette détermination. Il a d'abord cherché le rapport exact qui existe entre les poids de l'iode et de l'argent dans l'iodure d'argent et il a vu par la synthèse de l'iodure d'argent que 100 parties d'argent se combinent à 117,5535 d'iode. Puis il a fixé l'équivalent de l'iodure d'argent en décomposant par la chaleur l'iodate d'argent. Il a trouvé que 100 parties d'iodate d'argent renferment 83,0253 d'iodure d'argent et 16,9747 d'oxygène. Or un équivalent d'iodate d'argent contient 6 équivalents d'oxygène; nous pouvons donc établir la proportion :

$$\frac{x}{48} = \frac{83,0253}{16,9747}$$
$$x = 234,776.$$

L'équivalent de l'iodure d'argent étant connu, ainsi que la composition de ce corps, M. Stas en déduit 126,857 pour l'équivalent de l'iode.

ÉQUIVALENT DU FLUOR.

Berzélius a déterminé l'équivalent du fluor en transformant par l'acide sulfurique le fluorure de calcium en sulfate de chaux; du poids de sulfate de chaux

formé il a déduit l'équivalent du fluorure de calcium et par suite l'équivalent du fluor (*Ann. de phys. et de chim.* (2) XXVII, p. 169, 1824).

100 parties de fluorure de calcium lui ont donné, comme moyenne de trois expériences, 175 parties de sulfate de chaux. L'équivalent du soufre étant 16, celui du calcium 20, on déduit l'équivalent du fluorure de calcium de la proportion :

$$\frac{x}{68} = \frac{100}{175}$$
$$x = 38,85.$$

En retranchant de ce nombre l'équivalent du calcium, il reste 18,85 pour celui du fluor.

M. Louyet, ayant repris les expériences de Berzélius a trouvé que 100 parties de fluorure de calcium produisent 174,361 de sulfate de chaux, ce qui porte l'équivalent du fluor à 18,99 ou très sensiblement à 19 (*Ann. de phys. et de chim.* (3), XXV, 1849).

Dans son mémoire sur les fluorures, M. Frémy a vérifié l'équivalent du fluor en transformant le fluorure de potassium en sulfate de potasse. Si l'on admet que le fluorure de potassium est formé de 1 équivalent de potassium et de 1 équivalent de fluor, et que l'on prenne pour équivalent de ce dernier corps 18,85, on doit avoir pour la composition centésimale de ce fluorure :

Potassium.	67,5
Fluor	32,5

M. Frémy ayant obtenu dans 7 analyses des chiffres très voisins des précédents, a considéré qu'il n'y avait pas lieu de changer l'équivalent du fluor donné par Berzélius et a conservé 18,85 (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XLVII, p. 27, 1856).

En 1859, M. Dumas a repris les déterminations de Berzélius, de M. Louyet et de M. Frémy, en transformant les fluorures de calcium, de sodium et de potassium en sulfates correspondants, et comme moyenne de cinq expériences il a trouvé 19 pour l'équivalent du fluor (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, p. 170, 1859).

ÉQUIVALENT DE L'AZOTE.

Berzélius avait donné 14,16 pour l'équivalent de l'azote.

Les expériences de MM. Dumas et Boussingault sur la densité de l'oxygène et de l'azote, ainsi que celles de M. Regnault ont conduit pour l'équivalent de l'azote au nombre 14,06.

M. Svanberg, partant de l'analyse de l'azotate de plomb, a trouvé 13,95 pour cet équivalent.

M. Marignac a déduit l'équivalent de l'azote de trois séries d'expériences (*Bibliot. univ. de Genève*, XLVI, 1843).

1° De la synthèse de l'azotate d'argent, 100 parties d'argent lui ont donné 157,455 d'azotate. L'équivalent de l'argent adopté par M. Marignac est 107,92.

Nous obtiendrons l'équivalent de l'azotate d'argent par la proportion :

$$\frac{x}{107,92} = \frac{157,455}{100}$$

$$x = 169,92$$

L'azotate d'argent a pour formule AgO, AzO^5.

Si nous retranchons de ce nombre 1 équivalent d'argent, 107,92 et 6 équivalents d'oxygène ou 48, il restera 14,00 pour l'équivalent de l'azote.

2° De la quantité d'argent que précipite à l'état de chlorure un poids connu de chlorhydrate d'ammoniaque.

100 parties d'argent ont été précipitées par 49,556 parties de chlorhydrate d'ammoniaque ; on en déduit 14,02 pour l'équivalent de l'azote.

M. Pelouze (*Compt. rend. de l'Acad.*, XX, p. 1051, 1845), avait trouvé 14,00 par la même méthode.

3° Du poids de chlorure de potassium capable de précipiter une quantité connue d'azotate d'argent.

Cette série d'expériences l'a conduit au nombre 14,02.

M. Th. Anderson (*Ann. de chim, et de phys.* (3), IX, 1843), en analysant comme M. Svanberg l'azotate de plomb, a trouvé 13,95 pour équivalent de l'azote.

M. Stas (*Bull. de l'Acad. de Bruxelles*, X, 1860), a repris les expériences de M. Marignac. La synthèse de l'azotate d'argent et la précipitation d'un poids connu d'argent par le chlorhydrate d'ammoniaque lui ont donné exactement le même nombre 14,041.

ÉQUIVALENT DU PHOSPHORE.

L'équivalent du phosphore a été déterminé par Berzélius en cherchant les quantités d'or ou d'argent qui peuvent être précipitées de leurs solutions par un poids connu de phosphore. Ces expériences conduisent au nombre 31,60 pour cet équivalent (*Ann. de chim. et de phys.* (2), II, p. 221, 1816 et X, p. 281, 1819).

En 1826, M. Dumas, s'appuyant sur la densité de l'hydrogène phosphoré et la composition de ce gaz, avait été conduit au nombre 32,02 (*Ann. de chim. et de phys.* (2), XXXI, p. 151, 1826).

M. Pelouze (*Compt. rend. de l'Acad.*, t. XX, p. 1053) employa une autre méthode consistant à déterminer la quantité de chlorure d'argent qui se forme lorsqu'on fait réagir un poids donné de chlorure de phosphore sur un excès d'azotate d'argent. La réaction est la suivante : $PhCl^3 + 3\,(AgO, AzO^5) + 6HO = 3\,(AgCl) + PhO^5,3HO + 3\,(AzO^5,HO)$. Il trouva comme moyenne de trois expériences, qu'il faut 42,74 parties de trichlorure de phosphore pour précipiter 100 parties d'argent, d'où l'on déduit 32,02 pour l'équivalent du phosphore.

M. Jacquelain a déduit le nombre 29,83 de l'analyse de ce même chlorure de phosphore ; cette analyse a été faite en décomposant le chlorure par l'eau, évaporant de manière à chasser l'acide chlorhydrique et dosant l'acide à l'état de sel de plomb (*Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIII, p. 693).

M. Schrœtter (*Ann de chim. et de phys.* (3), XXXIV, p. 325, 1852 et XXXVIII,

p. 151, 1855), a déterminé l'équivalent du phosphore en brûlant dans l'oxygène un poids connu de phosphore rouge qui se transforme ainsi en acide phosphorique anhydre. Comme moyenne de dix expériences, il a trouvé que 1 gramme de phosphore se combine avec 1,2891 d'oxygène pour former cet acide. Nous aurons donc la proportion :

$$\frac{x}{40}=\frac{1}{1,2891} \qquad x=31,02$$

M. Schrœtter a adopté le nombre 31.

Ce résultat a été confirmé par de nouvelles expériences de M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, p. 171, 1859) qui a repris la détermination de l'équivalent du phosphore en suivant la méthode de Pelouze. Il trouva que $1^{gr},466$ de trichlorure de phosphore exigent $3^{gr},454$ d'argent à l'état d'azotate pour être transformé en chlorure d'argent et en acide phosphoreux. On tire de là l'équivalent du chlorure de phosphore,

$$\frac{x}{3\times 108}=\frac{1,466}{3,454} \text{ ou } \frac{x}{324}=\frac{1,466}{3,454}$$
$$x=137,51$$

Le trichlorure de phosphore a pour formule $PhCl^3$; retranchons donc de l'équivalent du chlorure de phosphore trois fois l'équivalent du chlore, ou 106,5; il reste 31,01 pour l'équivalent du phosphore.

ÉQUIVALENT DE L'ARSENIC.

Berzélius a déterminé l'équivalent de l'arsenic en cherchant le poids relatif de l'oxygène et de l'arsenic contenu dans l'acide arsénieux. Pour cela il a décomposé cet acide en le distillant avec du soufre dans un appareil qui permit de recueillir l'acide sulfureux formé. $2^{gr},2715$ d'acide arsénieux lui ont donné dans ces conditions $1^{gr}084$ d'acide sulfureux. On en conclut que l'acide arsénieux contient 24,176 pour 100 d'oxygène ou que 100 parties d'arsenic se combinent avec 31,884 parties d'oxygène pour former de l'acide arsénieux. En admettant pour cet acide la formule AsO^3, l'équivalent de l'arsenic est donné par la proportion :

$$\frac{x}{24}=\frac{100}{31,884}; \qquad x=75,2.$$

(*Ann. de chim. et de phys.* (2) XI, p. 225, 1819).

M. Pelouze (*Compt. rend. de l'Acad.*, XX, p. 1054, 1845) a obtenu l'équivalent de l'arsenic en décomposant le chlorure d'arsenic par l'azotate d'argent, méthode tout à fait analogue à celle employée par ce chimiste pour la détermination de l'équivalent du phosphore. Trois expériences lui ont fourni pour cet équivalent les nombres 937,9 — 937,1 — 937,4; moyenne 937,5 $(O=100)$, qui devient 75 si l'on prend pour unité l'hydrogène.

M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, p. 174, 1859) a répété les expériences de M. Pelouze et dans quatre expériences a obtenu pour équivalent de

l'arsenic les nombres 74,97 — 75,01 — 74,86 et 74,92, dont la moyenne est 74,95. Il a adopté 75.

ÉQUIVALENT DU CARBONE.

L'équivalent du carbone avait été d'abord calculé par Berzélius en 1817 en partant de l'analyse du carbonate de plomb. Plus tard, il se servit pour cette détermination des poids spécifiques de l'acide carbonique et de l'oxygène 1,10359 et 1,51961 qui venaient alors d'être obtenus par Biot et Arago.

L'acide carbonique contenant son volume d'oxygène, si l'on retranche de la densité de l'acide carbonique 1,51961, la densité de l'oxygène 1,10359, le reste 0,41602 représente le poids du carbone uni à 1,10559 d'oxygène. Comme la formule de l'acide carbonique est CO^2, on déduit l'équivalent du carbone de la proportion :

$$\frac{x}{16}=\frac{0,41602}{1,10559} \qquad x=6,05.$$

En 1841, MM. Dumas et Stas (*Ann. de chimie et de phys.* (3) I, 1841), ont repris la détermination de l'équivalent du carbone en employant la méthode directe qui consiste à transformer un poids connu de carbone en acide carbonique par sa combustion dans l'oxygène pur. L'acide carbonique formé était desséché au sortir du tube où s'effectuait la combustion et recueilli dans un tube à potasse où il était pesé. Leurs expériences ont porté sur le graphite naturel, le graphite extrait de la fonte et le diamant.

Le rapport entre l'oxygène et le carbone de l'acide carbonique ainsi produit, comme moyenne de quatre analyses effectuées sur le graphite naturel a été $\frac{800}{299,95}$;

Cinq analyses avec le diamant ont fourni le rapport $\frac{800}{300,02}$,

Ou très sensiblement $\frac{800}{300}$.

D'après ces données, la composition centésimale de l'acide carbonique devient :

Carbone.	27,27
Oxygène.	72,73
	100,00

Nous pouvons maintenant en déduire facilement l'équivalent du carbone à l'aide de la proportion :

$$\frac{x}{16}=\frac{300}{800}; \qquad x=6$$

La valeur de cet équivalent a été contrôlée par de nombreuses analyses de matières organiques.

A peu près à la même époque, MM. Erdmann et Marchand (*Ann. de chim. et de phys.* (3) III, 1841) entreprirent par la même méthode la détermination de l'équi-

valent du carbone, et en brûlant tantôt du graphite, tantôt du diamant, trouvèrent comme moyenne de neuf expériences le nombre 6.

Enfin M. Stas (*Bull. de l'acad. de Belgique* XVI) par la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique, en lui faisant traverser une colonne d'oxyde de cuivre porté au rouge, trouva pour l'équivalent du carbone le nombre 6,005, comme moyenne de huit expériences dans lesquelles il produisit 853gr,050 d'acide carbonique.

ÉQUIVALENT DU BORE.

La composition de l'acide borique, qui sert de base pour le calcul de l'équivalent du bore, a été obtenue en déterminant l'augmentation de poids que subit le bore lorsqu'on le transforme en acide borique en le brûlant dans l'oxygène. On a trouvé ainsi que cet acide était formé de :

Bore.	31,22
Oxygène.	68,78

L'acide borique ayant pour formule $Bo\,O^3$, on obtient l'équivalent du bore par la proportion :

$$\frac{x}{24}=\frac{31,22}{68,78}\,; \qquad x=10,89$$

MM. H. Sainte-Claire Deville et Wohler (*Ann. de chim. et de phys.* (3) p. 89, 1858) ont déterminé l'équivalent du bore en décomposant le chlorure de bore par l'azotate d'argent. Ils ont trouvé que 0gr,6763 de chlorure de bore donnent 2gr,477 de chlorure d'argent; on en déduit l'équivalent du chlorure de bore par la proportion :

$$\frac{x}{3\,Ag\,Cl}=\frac{x}{430,5}=\frac{0,6763}{2,477}\,; \qquad x=117,54$$

Le chlorure de bore ayant pour formule $Bo\,Cl^3$. l'équivalent du bore devient

$$117,54-106,5=11,04$$

En opérant de la même façon avec le bromure de bore, ces chimistes ont constaté que 2gr,446 de ce composé fournissaient 5gr,496 de bromure d'argent. Cette donnée conduit au même nombre pour l'équivalent du bore.

ÉQUIVALENT DU SILICIUM.

Berzélius avait déterminé l'équivalent du silicium en oxydant ce corps en présence du carbonate de soude, décomposant le silicate formé par un acide et pesant la silice (*Ann. de chim. et de phys.* (2) XXVII, 1824). Il avait trouvé que la silice contient 48,08 de silicium et 51,92 d'oxygène.

Les expériences de M. Marignac ont démontré l'isomorphisme de l'acide fluosilicique et des acides fluostannique et fluotitanique; ces composés doivent donc être

représentés par des formules analogues. Il en résulte que la silice doit avoir pour formule $Si\,O^2$. Cette formule se trouve confirmée d'ailleurs par la composition en volume du chlorure de silicium, ainsi que par les analogies entre le silicium et le carbone qu'est venue mettre en lumière la découverte des éthers silicieques de MM. Friedel et Crafts.

Si nous appliquons les chiffres donnés par l'analyse de Berzélius à cette formule de la silice $Si\,O^2$, nous aurons pour l'équivalent du silicium :

$$\frac{x}{16} = \frac{48,08}{51,92} \qquad x = 14,8.$$

M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 1859) a fixé l'équivalent du silicium en décomposant par l'azotate d'argent un poids connu de chlorure de silicium bien purifié et dont le point d'ébullition se maintenait à 59°.

1gr,242 de chlorure de silicium ont exigé 5gr,154 d'argent à l'état d'azotate pour être transformés en chlorure d'argent et en silice. L'équivalent du chlorure de silicium s'obtiendra ainsi :

$$\frac{x}{2\,Ag} = \frac{x}{216} \quad \frac{1,242}{5,154}; \qquad x = 85,05.$$

Il suffit de retrancher de ce nombre deux équivalents de chlore, ou 71, pour avoir l'équivalent du silicium

$$85,05 - 71 = 14,05,$$

M. Dumas a trouvé 14 comme moyenne de deux expériences.

Dans cet exposé des méthodes qui ont servi à déterminer les équivalents, nous avons suivi, comme on l'a vu, pour les métalloïdes la classification en familles naturelles de M. Dumas, mais pour les métaux, un tel classement n'existant pas, ou du moins n'étant pas adopté par tous les chimistes, nous avons pensé qu'il était préférable de suivre l'ordre alphabétique.

ÉQUIVALENT DE L'ALUMINIUM.

L'équivalent de l'aluminium a d'abord été obtenu en analysant l'alun de potasse, qui est un sulfate double d'alumine et de potasse. Cet alun a été chauffé à une température modérée afin de lui faire perdre son eau de cristallisation. 10 gr de cet alun déshydraté ont été dissous dans l'eau bouillante et par l'addition de carbonate d'ammoniaque on en a précipité l'alumine. Ce précipité, recueilli sur un filtre, a été lavé, puis pesé après calcination. On a obtenu ainsi 1gr986 d'alumine. La liqueur filtrée a été ensuite évaporée et le résidu de l'évaporation calciné au rouge dans un creuset de platine. Ce résidu se compose du sulfate de potasse de l'alun, car les sels ammoniacaux ont été chassés par la chaleur. Ce sulfate de potasse pèse 5gr375, contenant 1gr547 d'acide sulfurique.

On a pesé 10 autres grammes d'alun déshydraté que l'on a dissous dans l'eau bouillante et dont on a précipité l'acide sulfurique par un excès de chlorure de barium. On a trouvé ainsi 18 gr, 044 de sulfate de baryte, qui contiennent 6 gr 188 d'acide sulfurique. Si de ce poids on retranche 1gr,547, qui étaient unis à la potasse, il reste 4gr,641. Le poids 1gr,986 d'alumine était donc combiné avec 4gr,641 d'acide sulfurique. Ce sulfate d'alumine est considéré comme un sulfate neutre et l'on sait que dans les sulfates neutres, l'oxygène de l'acide sulfurique est le triple de l'oxygène contenu dans la base. L'oxygène contenu dans 4gr,641 d'acide sulfurique pèse 2gr,784. Donc le tiers de ce poids, soit 0,928, représente l'oxygène que renferment 1gr,986 d'alumine. L'alumine est donc composée de :

Aluminium.	1,058	ou 55,27
Oxygène.	0,928	— 46,73
	1,986	100,00

Comme l'alun ordinaire est isomorphe avec les aluns de fer et de chrome, comme, en outre, l'alumine cristallisée naturelle ou corindon présente aussi la même forme cristalline que le sesquioxyde de fer naturel ou fer oligiste et que le sesquioxyde de chrome, on a donné à l'alumine la formule Al^2O^3. L'équivalent de l'aluminium s'obtiendra dès lors par la proportion :

$$\frac{2x}{24}=\frac{53,27}{46,73},\ x = 13,68$$

M. Dumas (*Ann. de chimie et de phys.* (3), LV, p. 152, 1859), a déterminé l'équivalent de l'aluminium en décomposant le chlorure d'aluminium par l'azotate d'argent et pesant le précipité de chlorure d'argent formé. Comme moyenne de 7 expériences, M. Dumas a obtenu pour l'équivalent de l'aluminium 13,744 et a adopté le nombre 13,75.

ÉQUIVALENT DE L'ANTIMOINE.

L'équivalent de l'antimoine a été obtenu par M. Schneider (*Ann. de Poggendorff*, XCVIII, 293,1856), en réduisant par l'hydrogène du sulfure d'antimoine naturel et très pur, chauffé à une température inférieure à celle qui aurait pu volatiliser ce composé. La moyenne de 8 expériences lui a donné pour la composition du sulfure d'antimoine :

Antimoine.	71,48
Soufre.	28,52

En donnant à ce sulfure la formule SbS^3, il vient pour l'équivalent de l'antimoine :

$$\frac{x}{3\times16}=\frac{x}{48}=\frac{71,48}{28,52},\ x = 120,3$$

M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 175,1859), a employé pour la fixation de l'équivalent de l'antimoine une méthode analogue à celle qui lui avait donné l'équivalent de l'aluminium; il a décomposé le chlorure d'antimoine par

l'azotate d'argent. Après plusieurs expériences, il a adopté pour cet équivalent le nombre 122.

M. J. P. Cooke a publié en 1878 les résultats de nombreuses expériences qu'il a entreprises pour fixer cet équivalent. En transformant en sulfure un poids connu d'antimoine pur, il a obtenu comme moyenne de 15 déterminations le nombre 119,994.

L'analyse du bromure et de l'iodure d'antimoine lui a donné sensiblement le même nombre 120.

D'autre part, en partant du chlorure d'antimoine il a trouvé 122 pour cet équivalent. Il explique la différence que l'on observe entre ce dernier résultat et ceux fournis par les méthodes précédentes par la présence constante d'un peu d'oxychlorure dans le trichlorure d'antimoine et considère 120 comme le véritable équivalent.

M. F. Kessler, en répétant plusieurs des expériences indiquées plus haut, a obtenu, comme M. Dumas, 122,3 pour l'équivalent de l'antimoine. D'après lui, le nombre 120, trouvé par M. Schneider, s'explique par la présence de petites quantités de carbonates de chaux et de magnésie dans le sulfure d'antimoine naturel d'Arnsberg, qui a servi aux expériences de M. Schneider. Ces carbonates, en augmentant la perte éprouvée par la réduction, abaissent en conséquence la valeur de l'équivalent (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 1044).

ÉQUIVALENT DE L'ARGENT.

Nous avons indiqué les diverses méthodes qui ont été utilisées pour fixer l'équivalent de l'argent, en parlant de la détermination de l'équivalent du chlore (Voir page 4).

ÉQUIVALENT DU BARIUM.

M. Pelouze (*C. R. de l'Acad.*, XX, p. 1051, 1845), a déterminé l'équivalent du barium en décomposant le chlorure de barium par l'azotate d'argent. Les résultats obtenus par ce chimiste conduisent au nombre 68,64 pour cet équivalent.

En 1849, M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XXVII, p. 216, 1849), reprit les expériences de Pelouze et comme moyenne de 11 déterminations obtint pour l'équivalent du barium le nombre 68,54.

M. H. Struve eut recours pour cette détermination à une autre méthode; il décomposa le chlorure de barium par l'acide sulfurique et pesa le sulfate de baryte formé. Dans deux expériences où il opéra sur 100 parties de chlorure de barium, il obtint 112,0912 et 112,0964 de sulfate de baryte — moyenne 112,0938 (Berzélius, en opérant de même, avait obtenu 112,175). En prenant l'équiv. du soufre = 16, celui du chlore = 35,4625), on en déduit pour celui du barium 68,15 (*Ann. der chem. und pharm.*, t, LXXX, p. 205, 1852).

Enfin en 1859, M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LV, p. 157, 1859) reprit la détermination de l'équivalent du barium en suivant la méthode de Pelouze. A la suite d'un grand nombre d'expériences il a adopté le nombre 68,5.

ÉQUIVALENT DU BISMUTH.

Logerhjelm détermina le premier l'équivalent du bismuth en oxydant un poids connu de ce métal par l'acide nitrique dans un vase pesé d'avance, où la solution fut évaporée à siccité et l'acide azotique chassé par la chaleur rouge : 10 grammes de bismuth donnèrent ainsi 11,1275 d'oxyde de bismuth. Les 10 grammes de bismuth avaient donc absorbé 1gr,1275 d'oxygène. Si on admet pour l'oxyde formé la formule $Bi\,O^3$, nous aurons pour l'équivalent du bismuth :

$$\frac{x}{24} = \frac{10}{1{,}1275}; \qquad x = 212{,}86.$$

M. R. Schneider (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XXXV, 117, 1852), en employant la méthode précédente, a trouvé, comme moyenne de 8 expériences, que 100 parties de bismuth absorbent 10,545 parties d'oxygène pour se transformer en oxyde; d'où l'on conclut pour l'équivalent du bismuth le nombre 208.

M. Dumas se servit d'une autre méthode qui consiste à décomposer le chlorure de bismuth par l'azotate d'argent. 4 expériences lui donnèrent pour l'équivalent du bismuth les nombres 213,95 — 212,2 — 210,57 — 210,07. Il adopta 210 *Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 176, 1859).

ÉQUIVALENT DU CADMIUM.

L'oxyde de cadmium renferme, d'après Stromeyer, pour 100 parties de métal, 14,352 d'oxygène (*Ann. de chim. et de phys.* (1), XI, 78, 1819).

Cet oxyde ayant pour formule CdO, nous avons pour l'équivalent du cadmium :

$$\frac{x}{8} = \frac{100}{14{,}352}; \qquad x = 55{,}7.$$

M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 158, 1859) a déterminé l'équivalent du cadmium en décomposant son chlorure par l'azotate d'argent. 6 expériences lui ont donné pour cet équivalent les nombres 56,18 — 56,17 — 56,58 — 56,07 — 56,03. Il a adopté le nombre 56.

ÉQUIVALENT DU CALCIUM.

L'équivalent du calcium a été obtenu par Berzélius en décomposant le chlorure de calcium par l'azotate d'argent. 5gr,01 de chlorure de calcium anhydre lui ont donné 7,75 de chlorure d'argent (*Ann. de chim. et de phys.* (1) LXXXI, 19, 1812). On déduit de là pour l'équivalent du calcium le nombre 20,16.

MM. Erdmann et Marchand (*Ann. de chim. et de phys.* (3), VIII, 213, 1843) ont déduit l'équivalent du calcium de la composition du carbonate de chaux. En calcinant du spath d'Islande, ils ont trouvé que

(a) 4.12225 de ce calcaire laissaient 2,5125 de chaux caustique,
(b) 4,54225 — 2,5495 —

d'où ils ont déduit pour la composition de ce calcaire :

(*a*)	CaO	56,09	(b)	CaO	56,18
	CO^2	43,91		CO^2	43,82
		100,00			100,00

Ces résultats conduisent aux nombres 28,1 et 28,22 pour l'équivalent de la chaux, en prenant 22 pour l'équivalent de l'acide carbonique.

Pensant avec raison que les différences constatées dans les résultats de ces deux analyses devaient tenir aux impuretés que renferme toujours le spath d'Islande, MM. Erdmann et Marchand répétèrent les mêmes expériences avec le carbonate de chaux obtenu par voie de précipitation et desséché à 190° :

8,2335	de ce carbonate de chaux ont laissé	4,6135	de chaux	=	56,03 p. 100
10,8850	— —	6,0940	—		55,98
10,1315	— —	5,6740	—		56,00
5,5310	— —	3,0970	—		55,99

La moyenne donne 56 pour 100 de chaux.

Dans une autre série d'expériences, ils ont dosé l'acide carbonique de ce carbonate de chaux en le traitant par l'acide sulfurique; ils ont trouvé comme moyenne de ces déterminations 43,997 d'acide carbonique pour 100.

Donc le carbonate de chaux serait formé de

CaO	56,003	ou sensiblement	56
CO^2	43,997	—	44

D'où l'on déduit le nombre 20 pour l'équivalent du calcium.

Berzélius, en répétant les expériences de MM. Erdmann et Marchand, a constaté que le carbonate de chaux préparé par voie humide n'abandonne pas à 190° toute son eau et que celle-ci ne s'en va complètement qu'à une température où l'acide carbonique commence à se dégager. Il entreprit alors de déterminer l'équivalent du calcium en transformant un poids connu de chaux pure en sulfate neutre : l'augmentation de poids indique la quantité d'acide sulfurique combiné. La moyenne des résultats des 5 expériences exécutées par Berzélius conduit au nombre 20,13 pour cet équivalent (*Ann. der chem. und pharm.*, t. XLVI).

M. Marignac (*Bibliot. univ. de Genève*, XLVI, p. 367, 1843) a repris la première méthode suivie par Berzélius dans sa détermination de l'équivalent du calcium. Il a décomposé du chlorure de calcium par l'azotate d'argent et a trouvé que 100 parties d'argent étaient précipitées par 51,48 de chlorure de calcium, d'où il conclut que l'équivalent du calcium doit être représenté par le nombre 20,104.

Enfin M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 190, 1859), en suivant la même méthode, a trouvé que

1,859	de chlorure de calcium exigent	3,617	d'argent pour leur décomposition
2,771	— —	5,3885	—
2,240	— —	4,3585	—

d'où il déduit pour l'équivalent du calcium les nombres 20,00 — 20,03 — 20.00.

ÉQUIVALENT DU CÉRIUM.

Pour déterminer l'équivalent du cérium, M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XXVII, 220, 1849) a pesé des poids à peu près équivalents de sulfate de cérium et de chlorure de barium ; il les a mêlés dans un flacon contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et il a déterminé ensuite, par l'addition de dissolutions titrées de ces mêmes sels, la petite quantité qu'il faut ajouter de l'un ou de l'autre pour rendre la précipitation complète. Il a obtenu ainsi, comme moyenne de 9 déterminations, pour l'équivalent du sulfate de cérium 87,26, ce qui donne le nombre 47,26 pour l'équivalent du cérium.

Ce nombre est un peu plus fort que ceux obtenus par la plupart des chimistes qui se sont occupés de cette détermination. En effet, M. Béringer avait obtenu 46.16, M. Rammelsberg 45,82 et M. Hermann 46,00.

M. Bunsen a déterminé l'équivalent du cérium en analysant le sulfate de cérium. A cet effet, il a dissous un certain poids de ce sulfate dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et a traité la solution par l'acide oxalique.

L'oxalate de cérium calciné a laissé de l'oxyde céroso-cérique Ce^3O^4, dont le poids a été déterminé. L'acide sulfurique a été dosé dans la liqueur filtrée. Il a trouvé ainsi que ce sulfate renferme :

Oxyde de cérium . , ...	57,49
Acide sulfurique	42,51
	100,00

M. Bunsen en a déduit le nombre 46,1 pour l'équivalent du cérium (*Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CV, p. 40. 1858).

En 1869, M. Ch. Wolff a repris la détermination de l'équivalent du cérium. Il a transformé en sulfate l'oxyde de cérium préparé par la méthode de M. Bunsen ; il a dissous le sulfate de cérium basique dans un peu d'acide azotique, l'a évaporé puis calciné pour reformer le sulfate primitif, qu'il a réduit par l'acide sulfureux. Il a répété plusieurs fois ce traitement par l'acide azotique et, par des cristallisations fractionnées de ce sulfate de cérium, il a obtenu de petits octaèdres qui ont pour composition $2(CeO,SO^3) + 5\ HO$, d'où il déduit pour l'équivalent du cérium le nombre 45,66.

M. Wolff pense que cette diminution dans la valeur de l'équivalent du cérium, comparée au chiffre de M. Bunsen, est due, non pas à l'élimination complète du didyme dans le sulfate de cérium employé, car le sel dont s'est servi M. Bunsen en était exempt, mais à quelque autre impureté qui a pu être séparée grâce au traitement par l'acide azotique qu'il a fait subir au sulfate de cérium (*Zeitschrift für Chemie*, t. IV, 671).

ÉQUIVALENT DU CŒSIUM.

MM. Bunsen et Kirchhoff ont déterminé l'équivalent du cœsium en précipitant le chlorure de ce métal par l'azotate d'argent (*Ann. de chim. et de phys.* (3),

LXIV, 288, 1862). Ils ont trouvé que 100 parties de chlorure donnaient des poids 90,518 — 90,520, — 90,245 de chlorure d'argent. L'équivalent du métal, calculé d'après les résultats de ces 3 expériences, a pour valeur 123,31 — 123,31 — 123,41, moyenne 123,35.

MM. Johson et Allen ont repris la détermination de l'équivalent du cœsium en analysant du chlorure de ce métal, plus pur que celui qui avait été employé dans les expériences précédentes. Ils trouvèrent pour cet équivalent le nombre 133,03.

M. Bunsen en 1863 répéta ses premières expériences et arriva au même résultat que MM. Johson et Allen (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LXIX, 253, 1863),

ÉQUIVALENT DU CHROME.

Berzélius a déterminé l'équivalent du chrome en cherchant la quantité de chromate de plomb qui se produit lorsqu'on précipite par le chromate neutre de potasse un poids connu d'azotate de plomb dissous dans l'eau. 100 parties d'azotate de plomb ont donné ainsi 98,772 parties de chromate de plomb. De là on déduit pour l'équivalent du chrome le nombre 28,14.

M. Péligot a déduit plus tard cet équivalent de l'analyse de l'acétate de protoxyde de chrome. Ce sel contient 25,2 de carbone et laisse, par la calcination au contact de l'air, 40,2 pour 100 de sesquioxyde de chrome. Or, comme deux équivalents de ce sel doivent donner après calcination un équivalent de sesquioxyde de chrome et que, d'après la formule de cet acétate, ces deux équivalents doivent contenir huit équivalents de carbone, ou 48, on pourra obtenir l'équivalent du sesquioxyde de chrome en déterminant le rapport qui existe entre le poids de carbone donné par l'analyse de l'acétate de protoxyde de chrome et la quantité de sesquioxyde laissé par la calcination de ce sel. On a :

$$\frac{x}{48} = \frac{40,2}{25,2};\ x = 76,57$$

En retranchant de un équivalent de sesquioxyde de chrome, 76,57, trois équivalents d'oxygène, 24, le reste 52,57 représente deux équivalents de chrome ; donc l'équivalent de ce métal sera $\frac{52,57}{2} = 26,28$. Dans ses différentes expériences, M. Péligot a obtenu pour cet équivalent des nombres compris entre 26 et 26,8 (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XII, p. 528).

M. Berlin a obtenu l'équivalent du chrome en changeant un poids donné de chromate d'argent en chlorure d'argent et en déterminant en même temps la quantité de sesquioxyde de chrome obtenue par la réduction de l'acide chromique. A cet effet il décomposait le chromate d'argent par l'acide chlorhydrique et l'alcool ; il recueillait le chlorure d'argent et le pesait. La liqueur était ensuite précipitée par l'ammoniaque, puis évaporée à siccité ; le résidu bien lavé, donnait de l'oxyde de chrome pur. Comme moyenne de cinq expériences, M. Berlin a obtenu pour l'équivalent du chrome, 1° du poids du chlorure d'argent fourni par une quantité connue de chromate d'argent, le nombre 26, 34, 2° du poids de sesquioxyde de chrome obtenu, 26,27.

ÉQUIVALENT DU COBALT.

Rothoff a trouvé que 269,2 parties d'oxyde de Cobalt transformées en chlorure neutre et précipitées par l'azotate d'argent donnent 1029,9 parties de chlorure d'argent. On déduit de là l'équivalent de l'oxyde de cobalt par la proportion :

$$\frac{x}{145,5} = \frac{269,2}{1029,9};\ x = 57$$

L'oxyde de cobalt ayant pour formule CoO, l'équivalent du cobalt sera 57,6 — 8 = 29, 6.

En 1859, M. Dumas a repris la détermination de cet équivalent en décomposant de même le chlorure de cobalt par l'azotate d'argent. Il a trouvé que :

2gr,492 de chlorure de cobalt	exigent	4,1405 d'argent	pour leur décomposition
4,1295 — —	—	7,0255	— — —

D'où l'on déduit pour l'équivalent de cobalt le nombre 29,5 (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LV, 148,1859).

M. W. J. Russell a contrôlé ce chiffre en déterminant la quantité d'hydrogène mise en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur un poids connu de cobalt pur, privé complètement d'oxyde par une calcination dans un courant d'hydrogène. La moyenne de quatre expériences très concordantes a donné pour l'équivalent du cobalt 29,55 (*Journal of the chemical society* (2), t. VII, p. 294).

ÉQUIVALENT DU CUIVRE.

L'équivalent du cuivre a été déterminé par Berzélius en réduisant l'oxyde de ce métal par le gaz hydrogène. Il a trouvé que 9gr,6115 d'oxyde de cuivre ont perdu ainsi 1gr,959 d'oxygène. Cet oxyde contient donc pour 100 de métal 25,272 d'oxygène. Or, les combinaisons formées par l'oxyde de cuivre étant isomorphes avec celles de la magnésie, de l'oxyde de zinc, du protoxyde de fer et du protoxyde de manganèse, on devra écrire la formule de cet oxyde CuO. Donc on aura l'équivalent du cuivre par la proportion :

$$\frac{x}{8} = \frac{100}{25,272};\ x = 51,66.$$

(*Ann. de chim. et de phys.* (2) XVII, 27, 1821).

MM. Erdmann et Marchand ont repris cette détermination en suivant la même méthode que Berzélius. Ils dissolvaient dans l'acide azotique du cuivre pur, obtenu par précipitation d'un de ses sels au moyen d'un courant électrique; l'oxyde de cuivre résultant de la calcination de cet azotate était parfaitement desséché, puis réduit par l'hydrogène. Le cuivre était alors pesé et comme ils avaient pesé préalablement l'oxyde, ils en déduisaient la composition de l'oxyde de cuivre.

Ces expériences conduisent pour l'équivalent du cuivre au nombre 31,75.

ÉQUIVALENT DU DIDYME.

M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XXVII, 231, 1849), a déterminé l'équivalent du didyme par la méthode qu'il avait suivie pour fixer l'équivalent du cérium et que nous avons décrite en parlant de ce dernier métal. On déduit de ses expériences, pour l'équivalent du sulfate de didyme, les nombres 96,832 — 96,552 — 97,496 — 97,592. Les nombres les plus élevés doivent être les plus rapprochés de la vérité, car le sulfate de didyme employé, contenant un peu de lanthane dont il a été impossible de le débarrasser, la présence de ce métal doit nécessairement abaisser l'équivalent du didyme, calculé à l'aide des résultats précédents. On peut conclure de là que l'équivalent du didyme est égal à 49,6.

M. Marignac, ayant reconnu que le mode de détermination précédent comportait une cause d'erreur, le sulfate de baryte, auquel on donne naissance, retenant toujours du sulfate de didyme, malgré des lavages répétés et cela même en présence d'un excès de chlorure de barium, reprit en 1853 la détermination de l'équivalent du didyme en dosant l'oxyde contenu dans un poids donné de sulfate de ce métal. Pour cela, il transforma le sulfate de didyme en oxalate insoluble, le lava et le calcina. 2gr,402 de sulfate ont donné, 1,400 d'oxyde, soit 58,29 %. D'où on déduit pour l'équivalent de l'oxyde 55,89. La moyenne de cinq expériences semblables a donné pour cet équivalent le nombre 55,86.

Par l'analyse du chlorure de didyme, on est arrivé, comme moyenne de trois déterminations, au nombre 56 pour l'équivalent de l'oxyde de didyme.

M. Marignac a adopté ce dernier nombre. L'équivalent du didyme devient donc 48. (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XXXVIII, 152, 1853).

M. P. E. Cleve a préparé l'oxyde de didyme pur en précipitant incomplètement par l'ammoniaque une solution qui contenait un mélange d'azotates de didyme et de lanthane. Le précipité obtenu a été redissous dans l'acide nitrique, puis de nouveau décomposé incomplètement par l'ammoniaque. Ce traitement a été répété jusqu'à élimination complète du lanthane. Le sel basique de didyme ainsi obtenu a été transformé alors en formiate, qui est très peu soluble et qui laisse l'oxyde pur par la calcination. Toutefois, on le chauffa dans un courant d'hydrogène pour être certain qu'il fût exempt de peroxyde de didyme. Examiné au spectroscope, cet oxyde ne contenait plus de lanthane.

L'équivalent du didyme a été déterminé en dissolvant dans l'acide azotique un poids connu de l'oxyde préparé comme nous venons de l'indiquer ; on a évaporé la solution avec de l'acide sulfurique et on a pesé le sulfate obtenu. Comme moyenne de six déterminations, M. Cleve a trouvé 49. (*Bullet. de la société chimique*, t, XXI, 246, 1874).

ÉQUIVALENT DE L'ERBIUM.

M. Delafontaine a cherché à déterminer l'équivalent de l'erbine qui avait été découverte par M. Mosander en 1843. Il a obtenu pour cet équivalent le nombre 47, 68, en précipitant le sulfate d'erbine par l'oxalate d'ammoniaque, ce qui con-

duirait à 39,68 pour l'équivalent de l'erbium (*Bibliothèque universelle*, t. XXI (1864) et t. XXII 1865).

MM. J. Bahr et R. Bunsen ont retiré l'erbine de la gadolinite et pour la séparer de l'yttria, ce qui présente de très grandes difficultés, ils ont opéré de la manière suivante : ils ont évaporé dans une capsule de platine la solution des azotates d'erbine et d'yttria jusqu'à ce qu'apparurent des vapeurs rutilantes. Ils ont repris le produit par de l'eau bouillante en quantité juste suffisante pour le dissoudre, puis ont laissé refroidir. Il se déposa alors des aiguilles d'azotate d'erbine basique, que l'on sépara de l'eau mère et qu'on lava rapidement avec de l'eau renfermant 3 pour 100 d'acide azotique. On répéta cette même opération plusieurs fois et l'on obtint de l'azotate d'erbine de plus en plus pur.

La base, après avoir été fortement calcinée et pesée, a été délayée dans l'eau et saturée par l'acide sulfurique, puis le sulfate desséché a été pesé.

Après cinq séries d'opérations de ce genre, on a vu l'équivalent de la base s'élever de 40,1 à 64,5. Les auteurs attribuent ce nombre à l'erbine et, en considérant cette base comme renfermant des équivalents égaux de métal et d'oxygène, l'équivalent de l'erbium devient 56,5, nombre s'éloignant beaucoup, comme on le voit, de celui de M. Delafontaine (*Ann. der chemie und pharmac.*, t. CXXXVII, 1, 1866).

MM. P. T. Cleve et O. Hœglund ont obtenu l'erbine pure par la méthode de MM. Bahr et Bunsen, et ont déterminé l'équivalent du métal en transformant en sulfate une quantité déterminée de cette base.

Comme moyenne de quatre déterminations, ils ont trouvé 56,85 pour cet équivalent (*Bull. de la Soc. chimique*, t. XVIII, 193, 1872).

ÉQUIVALENT DE L'ÉTAIN.

Berzélius a trouvé que 100 parties d'étain, oxydé par l'acide azotique, puis calciné, donnaient 127,2 d'acide stannique. L'équivalent de l'étain se déduit alors de la proportion :

$$\frac{x}{16}=\frac{100}{27,2}\,; \qquad x=58,82$$

(*Ann. de chim. et de phys.* (1) LXXXVII, 50, 1815).

Suivant M. Mulder, 100 parties d'étain donneraient 127,56 d'acide stannique. Ce qui donnerait pour l'équivalent de l'étain 58,06.

M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 154, 1859) a répété les expériences de Berzélius et de Mulder, oxydant, comme eux, l'étain par l'acide azotique et pesant l'acide stannique produit. Il a obtenu ainsi les résultats suivants :

12,443 d'étain	ont donné	15,820 d'ac. stannique,	d'où éq. =	58,96
15,976	—	20,501	—	59,10
			Moyenne	59,03

Dans une autre série d'expériences, M. Dumas a décomposé le bichlorure d'étain par l'azotate d'argent. Il a trouvé que :

1,859 de bichlorure exigeaient	5,054 d'Ag, pour leur décomposition	d'où éq.	=	59,06
2,665 —	4,427 —	—		59,03

D'après ces résultats, M. Dumas a adopté le nombre 59 pour l'équivalent de l'étain.

ÉQUIVALENT DU FER.

L'équivalent du fer fut déterminé d'abord par Berzélius en oxydant le métal par l'acide nitrique, évaporant la solution à siccité et pesant le résidu calciné. Pour tenir compte des petites quantités de carbone et de silicium que contenait ce fer, il faisait dissoudre un autre fragment du même métal dans l'acide chlorhydrique; les gaz résultant de cette attaque étaient brûlés par le gaz oxygène, et l'acide carbonique qui prenait naissance en même temps que l'eau par suite de cette combustion était reçu dans de l'eau de chaux. Le carbonate de chaux ainsi produit était pesé et l'on calculait la proportion de carbone correspondant à cet acide carbonique. D'autre part la liqueur renfermait des traces d'acide silicique qui fut séparé par filtration et pesé. Dans le calcul, on déduisit le carbone du poids du fer employé et l'acide silicique de celui de l'oxyde de fer obtenu. Des résultats de l'expérience on déduit pour l'équivalent du fer le nombre 27,136 (*Ann. de chim. et de phys.* (1) LXXVIII, 1811).

Ce résultat était évidemment trop faible, car dans l'attaque du fer par l'acide chlorhydrique, une portion du silicium reste à l'état de dissolution dans la liqueur et se trouve comptée comme oxyde de fer.

MM. Svanberg et Norlin exécutèrent de nombreuses expériences pour obtenir avec précision l'équivalent du fer. Ces expériences peuvent se partager en deux séries : dans les unes, ils se proposèrent de déterminer le poids d'oxyde fourni par une quantité déterminée de fer; dans les autres, ils cherchèrent la proportion de fer résultant de l'action de l'hydrogène pur sur un poids connu d'oxyde de ce métal.

Pour ces expériences, ils employèrent du fil de clavecin qui ne laissait qu'une quantité inappréciable de carbone quand on le dissolvait dans le chlorure de cuivre et qu'une trace d'acide silicique lorsqu'on l'attaquait par les acides.

Le fer fut dissous dans l'acide nitrique et la liqueur évaporée à siccité dans une cornue de verre; le résidu fut calciné jusqu'à ce qu'il ne perdit plus rien de son poids. Les résultats fournis par la première série de sept expériences conduisent pour l'équivalent du fer au nombre 27,958.

La seconde série des expériences faites par MM. Svanberg et Norlin consistait dans la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène. Le fer réduit était fortement calciné dans le gaz hydrogène afin de le rendre plus compact, puis après l'avoir laissé refroidir dans ce gaz, on déplaçait l'hydrogène par un courant d'acide carbonique et enfin on chassait cet acide par un courant d'air sec avant de peser le métal. On avait remarqué en effet qu'en expulsant l'hydrogène par de l'air, le fer donnait toujours un peu d'eau par la chaleur, ce qui prouve que ce métal avait condensé un peu d'hydrogène.

Les résultats de sept expériences exécutées dans ces conditions donnent 28,047 pour l'équivalent du métal.

MM. Svanberg et Norlin ont tiré comme moyenne de ces deux séries d'expériences la valeur 27,985.

Depuis, Berzélius a repris ses premières expériences en employant du fer qu'il avait préalablement purifié avec beaucoup de soin. Le fer dont il se servit était du fer de Suède sous forme de petits cylindres. Pour le débarrasser du carbone et du silicium qu'il pouvait contenir, il le mélangea avec des battitures de fer et une certaine quantité de verre, puis le soumit à une température très élevée dans un creuset d'acier fondu. Le fer ainsi purifié fut placé dans un creuset de platine et dissous dans l'acide azotique étendu, puis la liqueur évaporée au bain-marie. Le creuset fut pesé quand il ne perdait plus de son poids par des calcinations répétées. Berzélius obtint ainsi les résultats suivants :

Fer employé.	Oxyde de fer résultant.	Équivalent du fer.
1,586	2,265	28,029
1,4153	2,0185	28,022

MM. Erdmann et Marchand ont déterminé l'équivalent du fer en réduisant par l'hydrogène l'oxyde de fer. Ils ont obtenu pour cet équivalent des nombres qui varient entre 27,944 et 28,056 ; ils ont adopté comme moyenne 28.

M. Maumené (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XXX, 380, 1850) est arrivé au même résultat en dissolvant le fer dans l'eau régale faible, précipitant par l'ammoniaque, puis lavant et calcinant le précipité. La moyenne de six déterminations lui a donné le nombre 28.

Enfin en 1859, M. Dumas a vérifié ces résultats en décomposant le protochlorure de fer par l'azotate d'argent. Il a trouvé que :

3gr,677 de protochlorure exigent	6,288 d'Ag.	pour leur décomposition.	Éq. =	28,1
3gr,924	—	6,675	—	—	27,99

Par cette méthode, on obtient donc encore le nombre 28 pour l'équivalent du fer (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 157, 1859).

ÉQUIVALENT DU GALLIUM.

L'équivalent du gallium a été déterminé par M. Lecoq de Boisbaudran à l'aide de deux méthodes différentes : 1° en calcinant de l'alun gallo-ammoniacal, 2° en calcinant le nitrate de gallium provenant d'un poids connu de métal.

1° L'alun gallo-ammoniacal, purifié par plusieurs cristallisations, a été calciné au rouge vif. 3gr,1044 de cet alun ont laissé 0gr,5885 d'oxyde. On en tire pour l'équivalent 35,016.

2° Le métal fut attaqué par l'acide azotique, additionné d'un peu d'acide chlorhydrique ; la liqueur évaporée, on ajouta de l'acide azotique pur, on évapora de nouveau ; enfin on calcina au rouge vif. L'oxyde que l'on obtient dans ces conditions est le même que celui qui existe dans l'alun, c'est donc un sesquioxyde Ga^2O^3. 0gr,4481 de gallium fournirent ainsi 0gr,6024 d'oxyde. D'où on tire pour l'équivalent le nombre 34,849.

La moyenne entre les deux expériences est 34,935 (*Bull. de la Soc. chimique*, t. XXIX, 1878).

ÉQUIVALENT DU GLUCINIUM.

Le nombre 26,5, admis d'abord pour l'équivalent du glucinium, avait été déduit de la composition du sel que l'on obtient en saturant de l'acide sulfurique étendu par de l'hydrate de glucine et que l'on considérait comme le sulfate neutre de glucine; on dosait l'acide sulfurique de ce sel à l'état de sulfate de baryte et l'on déduisait de là l'équivalent de la glucine et par suite celui du glucinium.

Dans des expériences faites depuis, sous la direction de M. H. Rose, par M. Awdejew, l'équivalent du glucinium a été déduit de l'analyse du chlorure de glucinium. Ce composé était préparé en chauffant un mélange de glucine anhydre et de charbon dans un courant de chlore sec. On a trouvé que 10 grammes de chlorure de glucinium renferment 8,842 de chlore.

Reste à savoir quelle formule il convient de donner à la glucine. Si on lui donne la formule GlO et par suite au chlorure de glucinium la formule GlCl, l'équivalent du glucinium sera donné par la proportion :

$$\frac{x}{35,5} = \frac{1,158}{8,842}; \qquad x = 4,65.$$

Si l'on suppose, au contraire, que la glucine possède une composition analogue à celle de l'alumine, c'est-à-dire si on lui donne la formule Gl^2O^3, l'équivalent du glucinium sera :

$$\frac{2\,x}{106,5} = \frac{1,158}{8,842}; \qquad x = 6,97.$$

La question est ici beaucoup plus difficile à décider que pour l'aluminium. Pour ce dernier métal, l'isomorphisme pouvait donner de précieuses indications, tandis que pour le glucinium on n'a pu constater jusqu'ici l'isomorphisme d'aucun de ses composés avec un composé correspondant de l'aluminium, ni avec des composés correspondants formés par les oxydes de formule MO.

Berzélius avait admis la formule Gl^2O^3. En 1843, M. Awdejew présenta plusieurs objections à ce rapprochement de la glucine et de l'alumine.

La glucine ne forme pas de sulfate double de glucine et de potasse analogue à l'alun; le sel double que l'on obtient renferme des quantités égales d'acide sulfurique combinées à la potasse et à la glucine. La même loi de composition se retrouve dans le fluorure double de glucinium et de potassium.

Dans les cymophanes de l'Oural et de Ceylan, le rapport entre les quantités de glucine et d'alumine est aussi invariable que dans l'émeraude, ce qui renverse l'hypothèse de la substitution possible des deux bases.

M. H. Debray, en étudiant avec beaucoup de soin les propriétés des composés du glucinium, est arrivé, comme M. Awdejew, à cette conclusion que la glucine devait être formulée GlO. Il résume ainsi les faits principaux résultant de cette étude. La glucine ne peut être rapprochée de l'alumine. Séchée à l'air, elle absorbe l'acide carbonique. L'existence d'un carbonate double, aussi bien cristallisé et défini

que le carbonate ammoniacal de glucine constitue une différence profonde entre cette terre et l'alumine. La glucine se volatilise sans fondre, à la manière de la magnésie, tandis que l'alumine dans les mêmes circonstances entre en fusion. Elle ne peut être fondue avec la chaux comme l'alumine.

Le chlorure de glucinium ne forme pas, comme le chlorure d'aluminium, de chlorures doubles avec les chlorures alcalins. Enfin les formules des sels de glucine sont plus simples en écrivant cette base GlO qu'en adoptant l'hypothèse de Berzélius.

M. Debray a déterminé l'équivalent du glucinium en partant de l'oxalate double de glucine et d'ammoniaque. Il a fait bouillir un poids connu de ce sel avec l'acide azotique concentré, qui a formé avec ces bases des azotates. La liqueur évaporée et calcinée a laissé la glucine. On a obtenu ainsi 11,4 pour 100 de glucine.

L'analyse organique de l'oxalate double a donné les quantités d'acide carbonique et d'eau qu'il pouvait fournir. On a obtenu :

$$HO = 53 \qquad\qquad CO^2 = 79{,}45.$$

Ces quantités s'accordent avec la formule $C^2O^3, GlO + C^2O^3, AzH^4O$, car celle-ci correspond à :

$$\begin{aligned} HO &= 52{,}5 \\ CO^2 &= 79{,}5 \\ GlO &= 11{,}4 \end{aligned}$$

L'équivalent de l'acide carbonique étant 22, on a la proportion :

$$\frac{x}{4\,CO^2} = \frac{x}{88} = \frac{11{,}4}{79{,}45}; \qquad\qquad x = 12.61.$$

Tel est l'équivalent de la glucine, d'où M. Debray déduit pour celui du glucinium 4,61, c'est-à-dire le tiers de celui de l'aluminium (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XLIV, 5).

ÉQUIVALENT DE L'INDIUM.

MM. Reich et Richter, qui ont découvert l'indium, ont trouvé pour son équivalent le nombre 57,2 en cherchant le rapport d'un certain poids de ce métal au poids de l'oxyde formé en dissolvant le métal dans l'acide nitrique et le précipitant par l'ammoniaque (*Journal für praktische chemie*, t. XCII, p. 80, 1864).

M. C. Winkler a déterminé l'équivalent de ce métal en cherchant la quantité d'or mise en liberté par l'action de l'indium sur le chloro-aurate de soude pur. Il a obtenu ainsi le nombre 57,8 pour cet équivalent. Comme vérification, il a dissous un poids connu d'indium dans l'acide azotique et a déterminé le poids d'oxyde d'indium obtenu par la calcination de l'azotate (*Journal für praktische chemie*, t. CII, p. 273, 1867)

ÉQUIVALENT DE L'IRIDIUM.

Berzélius, en faisant l'analyse du chlorure double d'iridium et de potassium, a trouvé pour l'équivalent de l'iridium le même nombre que pour celui du platine. Ce nombre, rapporté à l'équivalent de l'hydrogène égal à 1, est 98,57.

Récemment, M. C. Seubert, en analysant les chloriridates de potassium et d'ammonium, a été conduit au nombre 96,61 pour l'équivalent de l'iridium (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XI, p. 1767, 1879).

ÉQUIVALENT DU LANTHANE.

Les premières déterminations de l'équivalent du lanthane avaient donné des résultats très peu concordants : Les expériences de M. Choubine conduisent pour cet équivalent au nombre 36,15 ; celles de M. Rammelsberg donnent 44,39 ; celles de M. Mosander 46,4 et celles de M. Hermann 48.

En 1849, M. Marignac a employé, pour fixer cet équivalent, la méthode qu'il avait suivie pour déterminer l'équivalent du cérium ; il a précipité le sulfate de lanthane par le chlorure de barium. Il a obtenu ainsi, comme moyenne de 8 expériences, 95 pour l'équivalent du sulfate de lanthane ; ce qui donne 47 pour l'équivalent du lanthane (*Ann. de chim. et de phys.* (3), XXVII, 230, 1849).

M. Zschiesche a repris cette détermination en décomposant par la chaleur du sulfate de lanthane bien pur, ne présentant au spectroscope aucune des bandes d'absorption du didyme. Ce sulfate était en longues aiguilles blanches, ne perdant de l'eau qu'à 250° et supportant une légère calcination sans se décomposer ; au rouge blanc seulement la décomposition est complète. C'est ainsi que l'auteur en a fait l'analyse : comme moyenne de 6 opérations, il a obtenu les chiffres suivants :

HO.	22,5885
SO^3.	33,2533
LaO.	44,1251
	99,9669

L'équivalent de l'oxyde de lanthane déduit de ces résultats est égal à 53,09 et celui du lanthane 45,09 (*Journal für praktische chemie*, t. CIV, 174, 1868).

M. T. Clève est arrivé au nombre 46,4 en dissolvant dans l'acide azotique un poids connu d'oxyde de lanthane pur, évaporant la solution avec de l'acide sulfurique et pesant le sulfate obtenu (*Bull. de la Soc. chimique*, t. XXI, 196, 1874).

ÉQUIVALENT DU LITHIUM.

Berzélius a déterminé l'équivalent du lithium en décomposant le sulfate de lithine par le chlorure de barium. Il a trouvé que 1gr,874 de sulfate de lithine précipités par le chlorure de barium ont donné 5gr,9985 de sulfate de baryte. Connaissant l'équivalent du sulfate de baryte, 116,5 on a l'équivalent du sulfate de lithine par la proportion :

$$\frac{x}{116,5} \quad \frac{1,874}{5,9985}; \qquad x = 54,6.$$

L'équivalent de la lithine sera dès lors 54,6 — 40, ou 14,6, et comme la formule de cet oxyde est Li O, il vient pour l'équivalent du lithium 14,6 — 8 = 6,6.

M. Troost (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LI, 110, 1857), en analysant le carbonate de lithine et transformant ce sel en sulfate, a obtenu pour l'équivalent du lithium le nombre 6,5, très voisin, comme on le voit, de celui de Berzélius.

M. Mallet a trouvé pour cet équivalent le nombre 6,95. La méthode qu'il a employée consiste à décomposer par l'azotate d'argent le chlorure de lithium préalablement fondu (*Ann. der chemie und pharm.*, t. XXV, 1857).

ÉQUIVALENT DU MAGNÉSIUM.

L'équivalent du magnésium a été déterminé par Berzélius en dissolvant 100 parties de magnésie pure dans un faible excès d'acide sulfurique étendu de 4 à 5 fois son poids d'eau, évaporant la solution à siccité et calcinant le résidu au rouge jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids. Il obtint ainsi 293,985 parties de sulfate de magnésie bien neutre. On déduit de cette expérience pour l'équivalent de la magnésie :

$$\frac{x}{40} = \frac{100}{193,985}; \qquad x = 20,62.$$

On a, par suite, pour l'équivalent du magnésium 20,62 — 8 = 12,62.

M. Scheerer, en décomposant un poids donné de sulfate de magnésie par le chlorure de barium et pesant le sulfate de baryte produit, a obtenu pour l'équivalent du magnésium 12,11.

MM. Svanberg et Nordenfeld ont analysé l'oxalate de magnésie desséché entre 100 et 150°. Un poids donné d'oxalate de magnésie a été calciné et pesé après calcination. Pour contrôler cette première donnée, ils ont dissous la magnésie ainsi obtenue dans l'acide sulfurique étendu et déterminé le poids de sulfate de magnésie formé. On déduit de leurs expériences pour l'équivalent de la magnésie le nombre 20,56 et pour celui du magnésium 12,56.

MM. Marchand et Scheerer ont repris l'équivalent du magnésium en décomposant par la chaleur le carbonate de magnésie. Comme tout l'acide carbonique de ce sel ne pouvait être chassé par la chaleur, ils dosaient avec soin la portion de cet acide qui était restée en combinaison. Ils ont obtenu ainsi pour cet équivalent le nombre 12,25.

M. Dumas a vérifié cet équivalent en décomposant le chlorure de magnésium anhydre par l'azotate d'argent. Les nombreuses expériences qu'il a faites, en suivant cette méthode, ne lui ont pas donné de résultats bien concordants ; néanmoins il en conclut que le nombre de Berzélius est trop élevé, que celui de MM. Marchand et Scheerer paraît se rapprocher davantage de la vérité et il admet le nombre 12 comme représentant l'équivalent du magnésium (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 187, 1859).

ÉQUIVALENT DU MANGANÈSE.

Berzélius a déterminé l'équivalent du manganèse à l'aide de la méthode suivante : il chauffait du protochlorure de manganèse jusqu'à la fusion de ce composé, dans un courant de gaz acide chlorhydrique. Il en dissolvait dans l'eau un

poids connu qu'il décomposait par l'azotate d'argent et pesait le chlorure d'argent formé.

4gr,20775 de chlorure de manganèse ont donné ainsi 9gr,575 de chlorure d'argent. Dans une autre expérience, 5gr,065 de chlorure de manganèse ont produit 6gr96912 de chlorure d'argent. On conclut pour l'équivalent du manganèse, de la première opération 27,57 et de la seconde 27,58.

M. Dumas a vérifié ces nombres en suivant la même méthode. Il a trouvé que :

3,3672 de chlorure de manganèse exigent 5,774 d'argent pour leur décomposition, d'où équivalent = 27,48.

3,0872 de chlorure de manganèse exigent 5,293 d'argent pour leur décomposition, d'où équivalent = 27,47.

2,9671 de chlorure de manganèse exigent 5,0875 d'argent pour leur décomposition, d'où équivalent = 27,46.

1,1244 de chlorure de manganèse exigent 1,928 d'argent pour leur décomposition, d'où équivalent = 27,48.

1,3134 de chlorure de manganèse exigent 2,251 d'argent pour leur décomposition d'où équivalent = 27,51.

Il a adopté 27,5 pour l'équivalent du manganèse (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 150, 1859).

ÉQUIVALENT DU MERCURE.

MM. Erdmann et Marchand ont déterminé en 1844 l'équivalent du mercure en chauffant une quantité déterminée d'oxyde de mercure avec du cuivre dans un courant d'acide carbonique sec, et pesant le mercure qui avait passé à la distillation. La moyenne de cinq expériences leur a donné pour la composition de l'oxyde de mercure :

Mercure.	92,596
Oxygène	7,404
	100,000

On en déduit pour l'équivalent du mercure 100,05.

M. Millon, de son côté, a trouvé pour cet équivalent le nombre 100,00.

ÉQUIVALENT DU MOLYBDÈNE.

L'équivalent du molybdène a été d'abord obtenu en précipitant une dissolution de 100 parties d'azotate de plomb par du molybdate neutre d'ammoniaque; on obtient 110,68 parties de molybdate de plomb. L'équivalent de l'azotate de plomb étant 165,5, celui du molybdate de plomb sera donné par la proportion :

$$\frac{x}{165,5} = \frac{110,68}{100}; \qquad x = 183,1754.$$

Or, d'après Berzélius, dans les molybdates neutres, l'oxygène de l'acide est le

triple de l'oxygène de la base; l'acide molybdique renferme donc trois équivalents d'oxygène. Si de l'équivalent du molybdate de plomb, on retranche l'équivalent du plomb = 103,5 et 4 équivalents d'oxygène = 32, il reste pour l'équivalent du molybdène 47,675.

MM. Svanberg et Struve ont employé plusieurs méthodes différentes pour obtenir l'équivalent du molybdène; tantôt ils ont utilisé la réduction par l'hydrogène de l'acide molybdique, tantôt la décomposition des carbonates alcalins par ce même acide. Ces diverses expériences conduisent au nombre 47,118 pour cet équivalent.

M. Dumas (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 142, 1859) a repris la détermination de l'équivalent du molybdène en réduisant l'acide molybdique par l'hydrogène. Il a trouvé que :

0gr,448 d'ac. molybdique	donnaient	0gr,299 de molybdène,	d'où éq. =	48,1
0gr,484	—	0gr,323	—	48,1
0gr,484	—	0gr,322	—	47,7
0gr,498	—	0gr,332	—	48,0
0gr,559	—	0gr,372	—	48,1

M. Dumas a adopté le nombre 48.

M. H. Debray, en analysant le chlorure de molybdène, a été conduit à donner à ce composé la formule $Mb^2 Cl^5$, car elle exige 35 pour 100 de métal et trois analyses du chlorure en question ont donné de 35 à 35,2 pour 100 de molybdène. La densité de vapeur, prise à 350°, a fourni les nombres 9,53 et 9,40, peu différents de 9,47 qui représente la densité théorique du chlorure $Mb^2 Cl^5$ correspondant à 4 volumes de vapeur.

M. Debray a réduit également par l'hydrogène de l'acide molybdique bien pur, contenu dans une nacelle de platine. Il a obtenu :

Acide employé	Métal réduit	Équivalent
5gr,514	3,667	48,03
7gr,910	5,265	48,04

Ces résultats ont été confirmés par l'analyse du molybdate d'argent cristallisé, obtenu en évaporant lentement dans une étuve obscure une solution ammoniacale d'acide molybdiqne et d'azotate d'argent. Cette analyse a conduit aux nombres 48 — 47,98 pour l'équivalent du molybdène (*Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. LXVI, 732, 1868).

En 1878, M. C. Rammelsberg a repris les expériences de M. Dumas et a obtenu pour l'équivalent du molybdène le nombre 48,09 (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 1776).

ÉQUIVALENT DU NICKEL.

Rothoff a obtenu l'équivalent du nickel en dissolvant 188 parties d'oxyde de nickel dans l'acide chlorhydrique, évaporant la solution à siccité, reprenant par l'eau, puis décomposant la solution par l'azotate d'argent; il précipita ainsi

718,2 parties de chlorure d'argent. On déduit de là pour l'équivalent de l'oxyde de nickel :

$$\frac{x}{145,5}=\frac{188}{718,2}; \qquad x=37,565.$$

Et par suite, la formule de l'oxyde de nickel étant NiO, l'équivalent du nickel sera $37,565-8=29,565$.

M. Schneider, par l'analyse de l'oxalate de nickel, a trouvé 29,02.

M. Dumas a repris l'équivalent du nickel en précipitant le chlorure de nickel par l'azotate d'argent. Cinq expériences lui ont donné pour cet équivalent les nombres 29,52 — 29,53 — 29,53 — 29,49 — 29,49; moyenne 29,514 (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LV, 149, 1859).

M. W. J. Russell, en déterminant la quantité d'hydrogène mise en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur un poids connu de nickel pur, a trouvé pour l'équivalent de ce métal 29,58 (*Journal of the chemical Society* (2) t. VII, p. 294).

ÉQUIVALENT DU NIOBIUM.

M. H. Rose a obtenu l'équivalent du niobium en analysant le chlorure jaune auquel il assigne la formule $NbCl^4$; il a trouvé ainsi 48,82.

M. Hermann a adopté le nombre 52,41, en se basant sur les analyses de six composés distincts, trois chlorures et trois sels de soude renfermant des acides correspondant à des degrés différents d'oxydation du niobium, mais les formules qu'il attribue à ces divers composés ne sont pas suffisamment justifiées.

M. Marignac a déduit l'équivalent du niobium des poids de sulfate de potasse et d'acide niobique obtenus en décomposant par l'acide sulfurique le fluoxyniobate de potasse. Il a obtenu ainsi pour l'équivalent du niobium 47, mais, en présence des difficultés de préparation à l'état de pureté des composés du niobium, il ne donne ce nombre que comme approximatif et provisoire (*Ann. de chim. et de phys.* (4) VIII, 5, 1866).

ÉQUIVALENT DE L'OR.

Berzélius a fixé d'abord l'équivalent de l'or en appréciant la quantité de mercure nécessaire pour précipiter ce métal du perchlorure d'or, auquel on assigne la formule Au^2Cl^3. Cette décomposition est représentée par l'équation suivante :

$$Au^2Cl^3+3Hg=2Au+3HgCl.$$

Il a trouvé ainsi que 142,9 parties de mercure précipitent 93,55 parties d'or. On déduit l'équivalent de l'or de la proportion :

$$\frac{2x}{3Hg}=\frac{2x}{300}=\frac{93,55}{142,9}; \; x=98,198.$$

Plus tard, Berzélius détermina cet équivalent en cherchant les poids relatifs de chlorure de potassium et d'or que donne le chlorure double d'or et de potassium,

lorsqu'on réduit ce composé par l'hydrogène à une température élevée. Des résultats de ces expériences on déduit le nombre 98,53.

ÉQUIVALENT DE L'OSMIUM.

L'équivalent de l'osmium a été obtenu par Berzelius en soumettant à l'action de l'hydrogène et de la chaleur le chlorure double d'osmium et de potassium. $1^{gr},3165$ de ce composé, réduits par le gaz hydrogène, ont laissé $0^{gr},936$ d'un mélange d'osmium et de chlorure de potassium; traité par l'eau, ce mélange donne $0^{gr},401$ de chlorure de potassium et $0^{gr},535$ d'osmium. L'équivalent de l'osmium sera donné par la proportion :

$$\frac{x}{74,5} = \frac{0,535}{0,401};\ x = 99,595.$$

ÉQUIVALENT DU PALLADIUM.

L'équivalent du palladium a été tiré par Berzélius de l'analyse du chlorure double de palladium et de potassium. $2^{gr},606$ de ce composé, réduits par l'hydrogène, ont donné comme résidu $2^{gr},045$ d'un mélange de chlorure de potassium et de palladium qui, repris par l'eau, fournit $1^{gr},192$ de chlorure de potassium et $0^{gr},851$ de palladium. L'équivalent du chlorure de potassium étant 74,5, celui du palladium est donné par la proportion :

$$\frac{x}{74,5} = \frac{0,851}{1,192};\ x = 53,187.$$

ÉQUIVALENT DU PLATINE.

L'équivalent du platine a été déduit par Berzélius de l'analyse du chlorure double de platine et de potassium, en suivant la méthode qui lui a fourni l'équivalent de l'osmium et celui du palladium.

$6^{gr},981$ de chlorure double de platine et de potassium, réduits par l'hydrogène, ont laissé $4^{gr},957$ d'un mélange de platine et de chlorure de potassium, que l'eau sépare en $2^{gr},135$ de chlorure de potassium et en $2^{gr},822$ de platine. L'équivalent du platine sera donné par la proportion :

$$\frac{x}{74,5} = \frac{2,822}{2,135};\ x = 98,5.$$

ÉQUIVALENT DU PLOMB.

Berzélius a déduit l'équivalent du plomb de l'analyse de l'oxyde de ce métal, analyse qu'il exécutait en réduisant cet oxyde par l'hydrogène.

La préparation de l'oxyde de plomb bien pur et propre à être réduit par l'hydrogène présentait d'assez sérieuses difficultés. En effet, cet oxyde devait être obtenu par la calcination de l'azotate de plomb, purifié par de nombreuses cristallisations. Or quand on calcine ce sel dans un creuset de platine, celui-ci est toujours un peu attaqué; d'autre part il est impossible de faire cette calcination dans la porcelaine sans que l'oxyde de plomb se combine avec les éléments dont cette porcelaine est formée. Berzelius eut recours à la méthode suivante : Il ne décomposa que partiellement l'azotate de plomb en chauffant ce sel dans un creuset de platine. Il reprit alors par l'eau la matière contenue dans le creuset et fit bouillir l'oxyde formé avec la solution de l'azotate non décomposé et la liqueur fut filtrée bouillante. Par le refroidissement il se déposa un précipité granuleux de sous-azotate de plomb. Le liquide filtré fut de nouveau mélangé avec l'oxyde de plomb non dissous, porté à l'ébullition et jeté bouillant sur un filtre. On obtint ainsi une nouvelle quantité de sous-azotate. On répéta cette opération jusqu'à ce qu'on eût recueilli une proportion suffisante de ce composé. Ce sous-azotate de plomb jouit de la propriété de se décomposer par la chaleur sans fondre.

Berzélius prit une petite quantité de ce composé qu'il broya avec de l'eau de façon à constituer une bouillie claire; il en recouvrit entièrement les parois d'un creuset de platine, puis laissa sécher cet enduit qui devait présenter un millimètre d'épaisseur. La partie restante de sous-nitrate fut pressée fortement et introduite sous forme de morceaux dans ce creuset que l'on chauffa jusqu'au rouge, en maintenant cette température tant que la matière perdait de son poids. Les fragments d'oxyde de plomb, qui, grâce à cet artifice, n'avaient pas été en contact avec le platine, furent alors introduits dans l'appareil de réduction et sous cette forme, tout en assurant au gaz hydrogène un facile accès dans tous les points de la masse, ils ne présentaient qu'un petit nombre de points de contact avec le verre du tube dans lequel la réduction devait s'effectuer, ce qui est un avantage, car on pouvait craindre que ce verre ne fût attaqué avant la réduction de l'oxyde auquel il touche et qu'il n'y eût formation de silicate de plomb irréductible par l'hydrogène. La réduction doit être faite à une température inférieure au rouge, et par suite très lentement (l'opération dure environ trois heures) et ce n'est que lorsqu'on aperçoit des globules de plomb qu'il faut chauffer davantage afin de réunir le métal en un seul globule.

D'après la moyenne de plusieurs expériences, 100 parties de plomb se combinent avec 7,725 d'oxygène pour former de l'oxyde de plomb PbO. On déduit donc ainsi l'équivalent du plomb :

$$\frac{x}{8} = \frac{100}{7,725};\ x = 103,55$$

(*Ann. de chim. et de phys.* (2), XI, 71, 1819).

Berzélius est arrivé au même résultat en déterminant la quantité de sulfate de plomb produite par un poids connu de plomb.

M. Dumas a vérifié le nombre précédent en décomposant le chlorure de plomb par l'azotate d'argent. Il a trouvé, par exemple, dans une de ses déterminations que 77gr,876 de chlorure de plomb exigeaient pour leur décomposition 60gr,470 d'argent, d'où on tire pour l'équivalent du plomb 103,58. Comme moyenne de

cinq expériences, et après une petite correction due à un peu d'eau que retient obstinément le chlorure de plomb, M. Dumas a obtenu un nombre très voisin de 103,5, c'est-à-dire du nombre trouvé par Berzélius (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 194, 1859).

Depuis, M. Stas a repris encore l'équivalent du plomb en déterminant les quantités de sulfate de plomb et d'azotate de plomb que l'on peut obtenir d'un poids connu de plomb. Il a trouvé que 100 parties de plomb donnent 146,4276 parties de sulfate (moyenne de six expériences) et d'autre part 159,974 (moyenne de six expériences) — 159,9645 (moyenne de quatre expériences) d'azotate de plomb. De la synthèse du sulfate de plomb il déduit pour l'équivalent du plomb 103,453 et de la synthèse de l'azotate de plomb le nombre 103,460 (*Bull. de l'Acad. de Bruxelles* (2), t. X, 1860).

ÉQUIVALENT DU POTASSIUM.

La détermination de l'équivalent du potassium a été indiquée en parlant de celle du chlore (voir page 4).

ÉQUIVALENT DU RHODIUM.

L'équivalent du rhodium a été déduit par Berzélius de l'analyse du chlorure double de potassium et de rhodium KCl, Rh^2Cl^3. Ce composé supporte sans altération une température à laquelle il peut être obtenu anhydre. 3gr,146 de chlorure double, réduits par le gaz hydrogène, ont perdu 0gr,930 de chlore et ont donné 1gr,304 de chlorure de potassium et 0gr,912 de rhodium.

Calculé d'après la quantité de chlore dégagé, l'équivalent du rhodium est donné par la proportion :

$$\frac{2x}{10,56} = \frac{0,912}{0,930}; \qquad x = 52,21.$$

On peut encore le déduire de la quantité de chlorure de potassium :

$$\frac{x}{74,5} = \frac{0,912}{1,304}; \qquad x = 52,09.$$

La moyenne est 52,15.

ÉQUIVALENT DU RUBIDIUM.

MM. Bunsen et Kirchhoff ont déterminé l'équivalent du rubidium en décomposant le chlorure de ce métal par l'azotate d'argent. Ils ont trouvé que 1 partie de chlorure de rubidium donne 1,1873 — 1,1873 — 1,1850 — 1,1830 de chlorure d'argent. Ils en déduisent pour l'équivalent du rubidium le nombre 85,36 (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LXIV, p. 263, 1862).

ÉQUIVALENT DU RUTHÉNIUM.

L'équivalent du ruthénium a été déterminé par M. Clusi , qua l'a déduit de

l'analyse du chlorure double de ruthénium et de potassium. Les résultats qu'il a obtenus présentent une concordance remarquable avec ceux que l'analyse du chlorure double de rhodium et de potassium a donnés à Berzélius.

Ces rapprochements entre le ruthénium et le rhodium sont tout aussi manifestes si on compare les oxydes de ces deux métaux.

M. Claus a réduit par un courant d'hydrogène un oxyde de ruthénium qu'il avait obtenu en calcinant dans une atmosphère d'acide carbonique un mélange de protochlorure de ruthénium et de carbonate de potasse. Cet oxyde contenait 86,6 pour 100 de ruthénium métallique. Or le protoxyde de rhodium contient également 86,6 pour 100 de rhodium.

M. Claus a trouvé aussi un oxyde de ruthénium correspondant au sesquioxyde de rhodium et qui contient comme ce dernier 75,09 de métal pour 100.

On peut donc considérer le ruthénium comme ayant le même équivalent que le rhodium, c'est-à-dire 52,15.

ÉQUIVALENT DU SODIUM.

Pelouze a déterminé l'équivalent du sodium en décomposant le chlorure de sodium par l'azotate d'argent. Il a constaté que 100 parties d'argent sont précipitées par 54,158 — 54,125 — 54,139 de chlorure de sodium; comme moyenne par 54,141.

Connaissant les équivalents de l'argent et du chlore, on obtient celui du chlorure de sodium par la proportion :

$$\frac{x}{108} = \frac{54,141}{100}; \qquad x = 58,472.$$

L'équivalent du sodium sera donc 59,472 — 35,5 = 22,972 (*Compt. rend. de l'Acad.*, t. XX, p. 1047, 1845).

M. Dumas a repris la détermination de cet équivalent en suivant la même méthode. Il a trouvé que :

2,0555 de NaCl exigent pour leur décomposition	3,788 d'Ag,	d'où éq =	23,040
2,169 —	— 4,0095	—	22,950
4,3554 —	— 8,0425	—	22,999
6,509 —	— 12,014	—	23,012
6,413 —	— 11,8575	—	23,008
2,1746 —	— 4,012	—	23,038
5,115 —	— 9,434	—	23,033

La moyenne est 23,014. M. Dumas adopte 23 (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, p. 183, 1859).

Enfin en 1860, M. Stas a déterminé de nouveau les quantités de chlorure de sodium nécessaires pour précipiter 100 grammes d'argent. Il a trouvé, comme moyenne de dix expériences, qu'il fallait 54gr,2078 parties; d'où il déduit pour l'équivalent du sodium le nombre 23,05 (*Bull. de l'Acad. de Bruxelles* (2), t. X, p. 208, 1860).

ÉQUIVALENT DU STRONTIUM.

L'équivalent du strontium a été obtenu en décomposant le chlorure de strontium par l'azotate d'argent.

Stromeyer, qui le premier employa cette méthode, trouva que 100 parties de chlorure de strontium produisent 181,25 de chlorure d'argent. On tire de là 43,71 pour l'équivalent du strontium.

Suivant Pelouze, qui répéta ces expériences,

2gr,014	d'argent sont	précipités	par 1,480	de SrCl,	d'où éq. =	43,85
3gr,008	—	—	2,210		—	43,83

La moyenne est 43,84 (*Compt. rend. de l'Acad.*, t. XX, 1052, 1845).

En 1859, M. Dumas reprit cette détermination. Il obtint les résultats suivants :

2gr,206	de Sr Cl exigent	pour leur	décomposition	3,006 d'Ag,	d'où	éq = 43,75
4gr,268	—	—	—	5,816	—	43,75
4gr,018	—	—	—	5,479	—	43,75

Le nombre 43,75 qu'il obtint ainsi est celui auquel a été conduit postérieurement M. Marignac (*Ann. de chim. et de phys.* (3), LV, 191, 1859).

ÉQUIVALENT DU TANTALE.

L'équivalent du tantale fut déterminé par Berzélius en transformant 99gr,75 de sulfure de tantale en chlorure; le chlorure de tantale ainsi produit, traité par l'eau, donna 89gr,35 d'acide tantalique. La différence entre ces deux poids est 10,4; or la différence entre le poids de 1 équivalent de soufre et celui de 1 équivalent d'oxygène est 8. Donc la quantité d'oxygène contenue dans les 89gr,35 d'acide tantalique sera 10,4. Nous aurons donc pour la composition de l'acide tantalique :

Tantale.	88,37
Oxygène.	11,63
	100,000

Berzélius a admis pour l'acide tantalique la formule Ta^2O^5, d'où l'on déduit pour l'équivalent du tantale le nombre 92,22 (*Ann. de chim. et de phys.* (2), XXIX, 303, 1825).

M. H. Rose a repris en 1857 l'analyse du chlorure de tantale et lui a trouvé pour composition :

Tantale.	81,14
Chlore.	50,75

d'où il conclut pour l'acide tantalique :

Tantale	81,14
Oxygène.	18,86

résultat différant beaucoup, comme on le voit, de celui obtenu par Berzélius.

M. H. Rose admit pour la formule de l'acide tantalique TaO^2 et trouva pour l'équivalent du tantale 68,8 (*Ann. de chim. et de phys.* (3), L, 185, 1857).

M. Marignac a déterminé l'équivalent du tantale en analysant des fluotantalates cristallisables et susceptibles de purification, notamment les fluotantalates cristallisés de potasse et d'ammoniaque. Ces sels ne contiennent pas d'eau de cristallisation et ne sont pas altérés par une température de 100°.

Après avoir préparé du fluotantalate de potasse bien pur, M. Marignac l'a traité par de l'acide sulfurique concentré, puis après avoir chassé avec précaution l'acide sulfurique en excès, il a chauffé le produit à 400°. En reprenant par l'eau bouillante, il a dissous le bisulfate de potasse et séparé le sulfate de tantale en petits cristaux grenus, qui, par une forte calcination, ont laissé de l'acide tantalique. Le bisulfate de potasse a été ensuite amené par évaporation et calcination à l'état de sulfate neutre qui a été pesé. Les moyennes de quatre analyses ont donné :

Acide tantalique	56,6 pour 100.
Sulfate de potasse.	44,3

M. Marignac a attribué à l'acide tantalique la formule Ta^2O^5, en se fondant sur les considérations suivantes : Tandis que la columbite du Grëenland ne contient que de l'acide niobique, il a trouvé une columbite de Haddam qui renferme au moins 10 pour 100 d'acide tantalique et une columbite de Bodenmais qui en renferme 35,4 pour 100. Le remplacement d'une aussi forte proportion d'acide niobique par l'acide tantalique sans qu'il en résulte de changement dans la forme cristalline de ces minéraux, ne peut, d'après lui, se concilier avec la formule Ta^2O^3, donnée par Berzélius à l'acide tantalique, ni avec la formule TaO^2 adoptée par H. Rose, mais rend probable au contraire la formule Ta^2O^5, puisque l'acide niobique a pour formule Nb^2O^5. D'ailleurs l'analyse du fluotantalate de potasse montre que le rapport entre le fluor du fluorure de potassium et celui du fluorure de tantale est $\frac{2}{5}$. De plus ce composé présente la même forme cristalline que le fluoniobate.

M. Marignac conclut de ses expériences pour l'équivalent de l'acide tantalique 222,42 et pour celui du tantale 91,21 (*Archives des sciences de la Bibliothèque universelle de Genève*, 1866).

M. R. Hermann, qui a repris l'analyse du chlorure de tantale et qui a adopté pour ce composé la formule $TaCl^2$, a trouvé pour l'équivalent du tantale 68,8, nombre de H. Rose, qui est une moyenne entre celui de Berzélius (69,52) et celui de M. Marignac (67,45) rapportés à cette même formule (*Journal für praktische Chemie*, t. C, 385, 1867).

MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont déterminé la densité de vapeur du chlorure de tantale à 360°; ils ont trouvé 12,8. Or, la densité calculée avec la formule Ta^2Cl^5 est 12,5. Ce fait vient donc appuyer la formule adoptée par M. Marignac pour ce chlorure.

ÉQUIVALENT DU THALLIUM.

M. Lamy a déterminé l'équivalent du thallium en décomposant le sulfate de ce métal par l'azotate de baryte et le chlorure par l'azotate d'argent.

3gr,423 de sulfate de thallium, séché à 200°, ont donné 1gr,578 de BaO, SO^3, d'où éq. = 204,3

5gr,912 de chlorure de thallium fondu,	ont donné	2gr,346 de AgCl	d'où éq. =	203,8
3, 000 —	—	1, 8015	—	203,5
3, 912 —	séché à 150° ont donné	2, 336	—	204,7
			Moyenne	204,2

(*Ann. de chim. et de phys.* (3) LXVII, 410, 1863).

M. Werther a contrôlé ce nombre en analysant l'iodure de thallium qu'il a décomposé à l'aide d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent. L'iodure de thallium se transforme ainsi entièrement en iodure d'argent. Cependant ce dernier, quelques prolongés que soient les lavages qu'on lui fait subir, donne toujours au spectroscope la raie verte du thallium. La moyenne des nombres trouvés par cette méthode pour l'équivalent du thallium est 203,5.

En opérant la décomposition de l'iodure de thallium par le zinc, en présence de la potasse, M. Werther a obtenu comme moyenne, pour l'équivalent de ce métal, le nombre 204,4 (*Journal für praktische Chemie*, t. XCII, 128, 1864).

M. W. Crookes a déterminé l'équivalent du thallium en transformant en nitrate un poids connu de métal. La moyenne de dix expériences a donné le nombre 204,008 (*Chemical News*, t. XXVI, p. 231).

ÉQUIVALENT DU THERBIUM.

L'équivalent du therbium a été déterminé par M. Delafontaine en partant de la therbine qu'il avait retirée de la samarskite de la Caroline du Nord.

2gr,875 de sulfate de therbine desséché avec soin ont été précipités par l'acide oxalique et l'oxalate calciné a donné 1gr,689, soit 58,74 pour 100 de therbine. Les analyses du formiate et de l'acétate de cette base ont confirmé ce résultat. On en déduit pour l'équivalent de la therbine 56,94 (*Ann. de chim. et de phys.* (5) XIV, 238, 1878).

M. Marignac a déterminé de son côté l'équivalent de la therbine qu'il a extraite de la godolinite. Il a trouvé sensiblement le même nombre, et en a conclu pour l'équivalent du therbium 49,5 en prenant pour formule de la therbine TrO (*Ann. de chim. et de phys.* (5) XIV, 247, 1878).

ÉQUIVALENT DU THORIUM.

Berzélius a analysé le sulfate de thorine et le sulfate double de thorine et de potasse, les résultats qu'il a obtenus conduisent pour l'équivalent du thorium au nombre 119.

M. J. Chydenius a refait l'analyse de ces mêmes sels de thorine et en outre celles de l'acétate, du formiate et de l'oxalate. En s'appuyant sur ces expériences, il a attribué au thorium l'équivalent 118,52 (*Poggendorff's Annalen der physik und Chemie*, t. CXIX, p. 45, 1865).

M. Delafontaine a repris la détermination de cet équivalent en partant du sulfate de thorine, desséché à 100°. Ce sel avait été purifié par des cristallisations répétées jusqu'à ce que la partie restée en solution présentât la même composition que celle qui s'était précipitée. En chassant par la calcination l'acide de ce sel, M. Delafontaine obtenait la quantité de thorine qu'il renfermait.

Comme vérification, l'auteur a fait dissoudre dans l'eau le sulfate de thorine et l'a précipité par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de thorine a été calciné jusqu'à décomposition complète, puis on a dosé l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée. La moyenne de 14 déterminations a donné 52,51 pour 100 de thorine dans le sel. La moyenne de 5 dosages d'acide sulfurique a fourni 51,92.

Berzélius, en se fondant sur ce que, dans le sulfate double de thorine et de potasse, les deux bases se trouvent combinées avec la même quantité d'acide sulfurique, avait admis pour la thorine la formule ThO. Mais depuis, MM. Nordenskiold et Chydenus ont trouvé que la thorine cristallise par voie sèche comme les acides stannique et titanique. Donc sa formule doit être ThO^2.

Partant de là, M. Delafontaine adopte pour équivalent de la thorine 151,72 et pour celui du thorium 115,72 (*Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XVIII, p. 343, 1864).

M. Cleve a dosé, par la calcination du sulfate anhydre, les quantités de thorium et d'acide sulfurique contenues dans ce sel. La moyenne de 6 expériences a été 116,90 pour l'équivalent du thorium. En dosant le charbon et la thorine contenus dans l'oxalate, il est arrivé à la moyenne 116,98. Ces nombres sont assez voisins de 117 pour qu'on puisse admettre ce nombre comme équivalent de thorium. (*Bull. de la soc. chimique*, t. XXI, p. 115, 1874).

ÉQUIVALENT DU TITANE.

M. H. Rose avait primitivement cherché à déterminer l'équivalent du titane en employant le sulfate de ce métal (*Ann. de chim. et de phys.* (2) XXIII, 377, 1823), mais il reconnut qu'il était extrêmement difficile de se procurer ce composé à l'état de pureté.

Il refit de nouvelles expériences en se servant du chlorure de titane qu'il décomposait par l'eau, puis précipitait la liqueur filtrée par l'azotate d'argent. Cinq expériences lui ont donné 74,18 — 74,43 — 74,57 — 74,51 — 74, 53 pour 100 de chlore. D'après la moyenne des quatre dernières, il conclut pour la composition du chlorure de titane :

Chlore.	74,46
Titane.	25,54
	100,00

De ces données, il déduit pour l'équivalent du titane 24, 29 (*Ann. de chim. et de phys.* (2) XLIV, 57, 1830).

M. I. Pierre a repris l'analyse du chlorure de titane par le procédé de H. Rose, mais un peu modifié. Il décomposa ce chlorure par l'eau dans un flacon bouché, puis dosa le chlore à l'aide d'une dissolution titrée d'azotate d'argent par la méthode de Gay-Lussac. Il a observé que le chlorure de titane exposé à l'air sec décomposait sensiblement, sous l'influence de l'humidité de l'atmosphère, en oxyde de titane et en acide chlorhydrique et donnait un équivalent de plus en plus faible.

Par cette méthode, il obtint pour l'équivalent du titane le nombre 25,18 (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XX, 257, 1847).

M. Dumas a déduit de la densité de vapeur du chlorure de titane le nombre 28,28 pour l'équivalent de ce métal (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XXXIII, 388).

M. Demoly a constaté la présence du silicium dans le titane employé à la préparation du chlorure de titane, et a pensé que la présence du chlorure de silicium dans le chlorure de titane, qui a servi à la détermination de l'équivalent du titane, pouvait expliquer la divergence qui existe entre les résultats fournis par l'analyse directe et ceux de M. Dumas. Il a purifié le chlorure de titane en faisant passer dans ce composé un courant de gaz ammoniac sec et décomposant par la chaleur la combinaison de chlorure de titane et de gaz ammoniac ainsi formée. Il a obtenu ainsi du titane métallique qu'il a fait passer à l'état de chlorure par un courant de chlore bien desséché. Le chlorure de titane préparé de cette façon, rectifié sur le mercure et le potassium, a donné à l'analyse :

Titane.	27,98
Chlore.	72,02
	100,00

Ce qui conduit pour l'équivalent du titane au nombre 28.

ÉQUIVALENT DU TUNGSTÈNE.

L'équivalent du tungstène a été fixé en déterminant le poids de ce métal fourni par un poids connu d'acide tungstique, que l'on a chauffé dans un courant de gaz hydrogène.

Plusieurs chimistes se sont livrés à cette détermination : M. Schneider a obtenu 92,06, M. Riche 87 (*Ann. de chim. et de phys.* (3) L, 10, 1857), et M. Dumas 92 (*Ann. de chim. et de phys.* (3) LV, 145, 1859).

Ce dernier chiffre, obtenu par M. Dumas, résulte d'un grand nombre d'expériences effectuées avec de l'acide tungstique bien pur, résultant de tungstate d'ammoniaque décomposé soit par la chaleur, soit par le chlore.

M. E. Zettnow a vérifié ce nombre en analysant le tungstate de protoxyde de fer et le tungstate d'argent. Il a préparé le premier de ces sels en chauffant une partie de tungstate de soude neutre anhydre avec deux parties de protochlorure de fer anhydre et deux parties de chlorure de sodium, dans un creuset de porcelaine. En reprenant la masse fondue par de l'eau froide, il a obtenu des aiguilles noires de tungstate de protoxyde de fer de 5 à 6 millimètres de longueur, qu'il a purifié par des lavages à l'acide chlorhydrique et au carbonate de soude. Ce sel a été en-

suite décomposé par le carbonate de soude ; on a dosé le fer par le permanganate de potasse et de ce dosage on a déduit pour l'équivalent du tungstène 92,038. L'analyse du tungstate d'argent, obtenu par précipitation, a donné 91,924. — Moyenne 91,976 ou 92 (*Poggendorff's Annalen*, t. CXXX, 16).

ÉQUIVALENT DE L'URANIUM.

M. Peligot déduisit d'abord l'équivalent de l'uranium de la composition du chlorure de ce métal qu'il trouva contenir :

Uranium.	62,9
Chlore.	37,1
	100,00

On tire de cette composition pour l'équivalent de l'uranium le nombre 60.

Ebelmen, en analysant l'oxalate d'urane, a obtenu 59,43.

M. Wertheim a déduit de la composition de l'acétate double d'urane et de soude le chiffre 59,71.

En 1846, M. Peligot reprit la détermination de l'équivalent de l'uranium et exécuta dans ce but deux séries d'analyses, l'une sur l'oxalate d'urane, l'autre sur l'acétate.

Il détermina dans ces analyses le rapport qui existe entre le poids du carbone de l'acétate ou de l'oxalate (ce carbone étant dosé à l'état d'acide carbonique) et le poids du métal dosé à l'état d'oxyde d'uranium.

Connaissant le poids de l'acide carbonique et le poids de l'oxyde d'uranium donnés par une expérience, on déduit l'équivalent de l'oxyde d'uranium de la proportion suivante :

$$\frac{x}{44} = \frac{n'}{n},$$

44 étant le poids de l'acide carbonique fourni par la combustion de l'équivalent d'acide oxalique, n, représentant le poids de l'acide carbonique fourni par l'expérience, et n', celui de l'oxyde d'uranium.

L'équivalent de l'oxyde d'uranium U^2O^3 étant connu, on en déduit celui de l'uranium en soustrayant 24 de cet équivalent et prenant la moitié du nombre qui reste.

M. Peligot a obtenu ainsi comme moyenne de six expériences le nombre 60. Les mêmes déterminations faites sur l'acétate l'ont conduit également au nombre 60 (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XX, 329, 1847).

ÉQUIVALENT DU VANADIUM.

Berzélius a déterminé l'équivalent du vanadium en réduisant l'acide vanadique à l'état de sous-oxyde par l'hydrogène. Il a trouvé, comme moyenne de quatre expériences que 100 parties de sous-oxyde de vanadium sont combinées avec 20,927 d'oxygène pour former l'acide vanadique. Ce sous-oxyde, qui ne peut être réduit

ni par l'hydrogène, ni par le charbon, il obtint la proportion d'oxygène qu'il renferme en le chauffant dans un courant de chlore sec. Sous cette influence, il es forme du chlorure de vanadium qui distille et de l'acide vanadique qui reste comme résidu. 1,869 de sous-oxyde, traités par le chlore, ont donné 0,755 d'acide vanadique et 0,0355 de chlorure de vanadium. Dans une autre expérience, 2,2585 de sous-oxyde ont laissé 0,755 d'acide vanadique, c'est-à-dire $\frac{1}{3}$, rca $\frac{2,2585}{3} = 0,753$.

Il s'ensuit que lorsque l'acide vanadique est réduit en sous-oxyde par l'hydrogène, deux tiers de l'oxygène de l'acide s'en vont en eau et un tiers reste combiné au métal en donnant ce sous-oxyde. L'acide vanadique aurait donc pour formule VaO^3.

Or 100 parties de sous-oxyde se combinent à 20,927 parties d'oxygène et contiennent la moitié de cet oxygène. Donc l'acide vanadique renferme :

Vanadium.	74,0449 —	100,00
Oxygène.	25,9551 —	35,0533

et le sous-oxyde :

Vanadium.	89,538 —	100,00
Oxygène.	10,462 —	11,6844

On déduit de là pour l'équivalent du vanadium 68,47 et pour celui de l'acide vanadique 92,47 (*Ann. de chim. et de phys.* (2), XLVII, 331, 1831).

M. H. E. Roscoe a répété les expériences précédentes. Il a opéré sur 5 grammes d'acide vanadique purifié et séché avec beaucoup de soin. Il a remarqué qu'il faut laisser refroidir l'oxyde réduit dans un courant d'hydrogène, car, lorsque cet oxyde est chaud, il se transforme superficiellement à l'air en oxyde bleu. De plus l'hydrogène doit être parfaitement pur et desséché au moyen de l'acide sulfurique. En se servant pour la dessiccation de ce gaz d'acide phosphorique anhydre il a observé qu'il y avait un peu de cet acide entraîné par le courant gazeux et qui empêchait une réduction complète de l'oxyde.

M. Roscoe a attribué à l'acide vanadique la formule Va^2O^5 et à l'oxyde réduit Va^2O^3. L'équivalent du vanadium est donné alors par l'équation :

$$x = \frac{8(5\,b - 3a)}{a - b},$$

a, exprimant le poids de l'acide vanadique employé, et *b* le poids de l'oxyde réduit.

Avec l'acide vanadique, obtenu par le vanadate d'ammoniaque, l'auteur est arrivé aux nombres 51,257 et 51,391. Avec l'acide obtenu par l'oxychlorure, il a obtenu 51,495 et 51,353. La moyenne de ces nombres est 51,371.

Comme contrôle, l'auteur a réoxydé dans un courant d'air l'oxyde réduit et a pesé l'acide vanadique régénéré (*Annal. der chemie und pharm.*, t. VI, 77, 1868).

ÉQUIVALENT DU ZINC.

Gay-Lussac a donné la composition de l'oxyde de zinc ; il a trouvé que 100 parties de zinc absorbent pour passer à l'état d'oxyde 24,4 parties d'oxygène. On peut

déduire de là pour l'équivalent du zinc 32,26 (*Ann. de chim. et de phys.* (1), LXXX, 170, 1811).

M. Jacquelain en dissolvant un poids connu de zinc dans l'acide azotique, évaporant la solution et calcinant, a trouvé que :

2,598	de zinc donnent	2,978	d'oxyde
3,197	—	3,968	

d'où l'on tire pour l'équivalent du zinc 33,12 (*Ann. de chim. et de phys.* (3), VII, 189, 1843).

M. A. Favre a déduit le nombre 32,991 de l'analyse de l'oxalate de zinc, dosant l'acide carbonique provenant de la combustion de l'acide oxalique et l'oxyde de zinc restant. Il a contrôlé ce résultat en déterminant la quantité d'eau que produit la combustion de l'hydrogène fourni par un poids donné de zinc mis en présence d'eau acidulée par l'acide sulfurique (*Ann. de chim. et de phys.* (3), X, 163, 1844).

M. A. Erdmann a réduit de l'oxyde de zinc pur, mélangé de charbon de sucre pulvérisé, en le chauffant dans un courant d'hydrogène pur, de manière à distiller le métal. Il fit dissoudre un poids connu du zinc ainsi obtenu dans un vase de porcelaine pesé d'avance et calcina le sel obtenu en s'entourant de toutes les précautions nécessaires pour ne perdre aucune portion de la matière. Il obtint les résultats suivants :

Zinc employé.	Oxyde de zinc obtenu.	Équivalent du zinc.
1,0102	1,2584	32,52
1,2477	1,5543	32,56
1,2612	1,57165	32,50
0,8525	1,06214	32,53

La moyenne est 32,53 (*Ann. de chim. et de phys.* (3) XV, 323, 1845).

ÉQUIVALENT DU ZIRCONIUM.

Berzélius a analysé la zircone en déterminant la quantité de cette base nécessaire pour saturer 100 parties d'acide sulfurique. Il a trouvé 75,853 comme moyenne de six déterminations.

Ayant constaté que le fluorure double de zirconium et de potassium est analogue au fluorure double d'aluminium et de fer, il a adopté pour la formule de la zircone Zr^2O^3 et pour celle du sulfate de zircone $Zr^2O^3, 3SO^3$.

L'équivalent de l'acide sulfurique étant 40, celui de la zircone sera donné par la proportion :

$$\frac{x}{3 \times 40} = \frac{75,853}{100}; \qquad x = 91,02.$$

On aura donc pour l'équivalent du zirconium $\dfrac{1,902 - 24}{2} = 33,51$ (*Ann. de chim. et de phys.* (2) XXIX, 346, 1825).

MM. Deville et Troost ont déterminé la densité de vapeur du chlorure de zirconium et l'ont trouvé égale à 8,1 (*Compt. rend. de l'Acad.*, t. XLV, 821). En

donnant à ce chlorure la formule Zr^2Cl^3, elle correspondrait à 3 volumes de vapeur, relation dont on ne trouve pas d'exemple dans les composés dont la formule est incontestée. Si au contraire, on adopte pour ce chlorure la formule $Zr\,Cl^2$, elle répondra au poids de 2 volumes de vapeur, et, comme l'a fait remarquer M. Marignac, on rétablira ainsi l'analogie entre ce chlorure et d'autres chlorures, tels que celui d'étain, $Sn\,Cl^2$, par exemple.

En rapportant à cette formule les résultats obtenus par Berzélius, M. Marignac a été conduit pour l'équivalent du zirconium au nombre 44,68.

D'après ce chimiste, ce nombre serait un peu faible, mais la différence qui existerait entre ce nombre et le véritable équivalent serait à peine sensible ; il a adopté 45.

ÉQUIVALENT DE L'YTTRIUM.

M. O. Popp a déterminé l'équivalent de l'yttrium en employant le sulfate qui se sépare lorsqu'on fait bouillir la solution de sulfate d'yttria. Ce sulfate a été précipité par l'acide oxalique avec neutralisation consécutive de l'acide libre par l'ammoniaque et finalement calcination de l'oxalate. Quatre déterminations ayant varié de 42,04 à 42,008 ont donné en moyenne pour l'yttria l'équivalent 42,015, et pour l'yttrium 34, en admettant pour l'yttria la formule YO (*Ann. der chemie und Pharm.*, t. CXXXI, 179, 1864).

M. Delafontaine a trouvé pour l'équivalent de l'yttrium, préparé par la méthode de M. Mosander le nombre 32.

MM. J. Bahr et R. Bunsen, ont repris en 1866 la détermination de l'équivalent de l'yttrium.

Nous avons indiqué, en parlant de la recherche de l'équivalent de l'erbium (voir page 21), comment ces chimistes avaient séparé l'erbine de l'yttria. Dans ce traitement l'yttria reste dans les eaux mères à l'état d'azotate, mélangé encore d'azotate d'erbine et des dernières traces des oxydes de la cérite qui se sont accumulées dans ces eaux mères. On se débarrasse de ces dernières par un traitement au sulfate de potasse. Pour enlever les dernières traces d'erbine, on calcine l'azotate au bain de sable jusqu'à sa transformation en sel basique ; on reprend ce résidu par l'eau et on le soumet à une nouvelle calcination, et ainsi de suite jusqu'à ce que sa solution ne produise plus de spectre d'absorption ; on précipite alors par l'acide oxalique, on calcine l'oxalate précipité et on obtient ainsi de l'yttria pure.

L'équivalent de l'yttrium déduit de la composition du sulfate obtenu avec la terre ainsi purifiée est 30,85 (*Ann. der chemie und Pharm.*, t. CXXXVII, 1, 1866).

Les principales déterminations, effectuées en vue de la recherche des équivalents, ont été réunies dans le tableau suivant, qui est le résumé de ce que nous avons dit sur cette question. On y trouvera indiqué, en regard du nom de chaque corps simple, les différentes méthodes qui ont été employées pour la fixation de son équivalent et la valeur généralement adoptée pour celui-ci.

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Aluminium Al.	Analyse de l'alun	Berzélius	13,68	13,75	27,5
	Décomposition du chlorure d'aluminium par l'azotate d'argent	Dumas	13,744		
Antimoine Sb.	Décomposition du sulfure d'antimoine par l'hydrogène	Schneider	120,3	122	122
	Décomposition du chlorure d'antimoine par l'azotate d'argent	Dumas	122,		
	Id.	Cooke	122,		
	Id.	Kessler	122,3		
Argent Ag.	Analyse du chlorure d'argent. Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium. Analyse du chlorate d'argent.	Marignac	107,92	108	108
	Analyse de l'oxalate et de l'acétate d'argent	Maumené	108,105		
	Transformation de l'argent en chlorure. Précipitation de l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique	Stas	107,943		
Arsenic As.	Analyse de l'acide arsénieux.	Berzélius	75,2	75	75
	Décomposition du chlorure d'arsenic par l'azotate d'argent	Pelouze	75,		
	Id.	Dumas	74,95		
Azote Az.	Analyse de l'azotate de plomb.	Svanberg	13,95	14	14
	Synthèse de l'azotate d'argent. Décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par un sel d'argent. Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium	Marignac	14,02		
	Mêmes méthodes que les précédentes	Stas	14,04		
Barium Ba.	Décomposition du chlorure de barium par l'azotate d'argent	Pelouze	68,64	68,5	137
	Id.	Marignac	68.54		
	Id.	Dumas	68,5		
	Décomposition du chlorure de barium par l'acide sulfurique	Struve	68,13		

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Bismuth Bi.	Oxydation du métal par l'acide azotique	Lorerhjelm	212,86	210	210
	Id.	Schneider	208		
	Décomposition du chlorure de bismuth par l'azotate d'argent	Dumas	210		
Bore Bo.	Combustion du bore dans l'oxygène	Gay-Lussac et Thénard	10,89	11	11
	Décomposition du chlorure de bore par l'azotate d'argent	H. Ste-Claire Deville et Wöhler	11,04		
Brome Br.	Transformation du bromure d'argent en chlorure	Berzélius	78,26	80	80
	Id.	Dumas	80,02		
	Synthèse du bromure d'argent; Décomposition de l'azotate d'argent par le bromure de potassium; Analyse de bromate de potasse	Marignac	79,95		
	Synthèse du bromure d'argent; Analyse du bromate d'argent	Stas	79,95		
Cadmium Cd.	Analyse de l'oxyde	Stromeyer	55,7	56	112
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Dumas	56		
Calcium Ca.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Berzélius	20,16	20	40
	Analyse du carbonate de chaux	Erdmann et Marchand	20		
	Transformation de la chaux en sulfate	Berzélius	20,13		
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent	Marignac	20,10		
	Id.	Dumas	20		
Carbone C.	Combustion du carbone dans l'oxygène	Dumas et Stas	6	6	12
	Id.	Erdmann et Marchand	6		
	Transformation de l'oxyde de carbone et acide carbonique	Stas	6,003		
Cérium Ce.	Décomposition du sulfate de cérium par le chlorure de barium	Marignac	47,26	46	92
	Analyse du sulfate de cérium	Bunsen	46,1		
	Id.	Wolff	45,66		

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Cæsium Cs.	Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent	Bunsen et Kirchhoff	123,35	133	133
	Analyse du chlorure.......	Johson et Allen ..	133,03		
	Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent........	Bunsen	133		
Chlore Cl.	Calcination du chlorate de potasse................ Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium........... Analyse du chlorure d'argent et du chlorate d'argent...	Marignac	35,456	35,5	35,5
	Réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène .... Décomposition du chlorate de potasse par la chaleur ...	Maumené........	35,378		
	Transformation de l'argent en chlorure	Dumas..........	35,5		
	Id.	Laurent........	35,5		
	Id. Précipitation de l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique................. Décomposition de l'azotate d'argent par le chlorure de potassium........... Décomposition du chlorate d'argent et du chlorate de potasse..............	Stas............	35,46		
Chrome Cr.	Analyse de l'acétate de protoxyde de chrome.......	Peligot	26,28	26,3	52,6
	Décomposition du chromate d'argent par l'acide chlorhydrique..............	Berlin.........	26,3		
Cobalt Co.	Précipitation du chlorure par l'azotate d'argent........	Rothoff	29,6	29,5	59
	Id.	Dumas..........	29,5		
	Hydrogène dégagé par l'acide chlorhydrique sur le métal.	Russell	29,53		
Cuivre Cu.	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène	Berzélius........	31,66	31,75	63,5
	Id.	Erdmann et Marchand	31,73		
Didyme Di.	Décomposition du sulfate par le chlorure de barium.... Analyse du sulfate.........	Marignac........	49,6 48,	48,	96,
	Transformation de l'oxyde en sulfate................	Clève..........	49,		
Erbium Er.	Transformation de l'oxyde en sulfate	Bahr et Bunsen..	56,3	56,3	112,6
	Id.	Clève et Hœglund.	56,83		

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Étain Sn.	Transformation du métal en acide stannique........	Berzélius........	58,82	59	118
	Id.	Mulder..........	58,06		
	Id.		59,03		
	Décomposition du bichlorure d'étain par l'azotate d'argent................	Dumas..........	59,04		
Fer Fe.	Transformation du métal en oxyde...........	Berzélius........	27,136	28	
	Id.		27,938		
	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène..........	Svanberg et Norlin	28,047		
	Transformation du métal en oxyde..............	Berzélius........	28,025		
	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène......... ..	Erdmann et Marchand...	28,		
	Transformation du métal en oxyde...............	Maumené........	28,		
	Décomposition du protochlorure de fer par l'azotate d'argent..............	Dumas..........	28,		
Fluor Fl.	Transformation du fluorure de calcium en sulfate de chaux................	Berzélius........	18,85	19	19
	Id.	Louyet..........	18,99		
	Transformation du fluorure de potassium en sulfate de potasse................	Frémy........ .	18,85		
	Id.	Dumas.	19,		
Gallium Ga.	Calcination de l'alun galloammoniacal...........	Lecoq de Boisbaudran	35,016	34,935	69,87
	Transformation du métal en oxyde...............		34,849		
Glucinium Gl.	Analyse du chlorure.......	Awdejew........	4,65	4,65	9,3
	Analyse de l'oxalate double de glucine et d'ammoniaque.	Debray...	4,61		
Hydrogène H.	Synthèse de l'eau.........	Berzélius, Dulong.		1	1
	Id.	Dumas..........			
	Id.	Erdmann et Marchand.........			
Indium In.	Transformation du métal en oxyde................	Reich et Reichter.	37,2	37,8	75,6
	Décomposition par le métal du chloroaurate de soude.	Winkler.........	37,8		
	Transformation du métal en oxyde................				

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Iode I.	Transformation de l'iodure d'argent en chlorure.....	Berzélius........	126,26	127	127
	Synthèse de l'iodure d'argent.	Marignac........	126,840		
	Décomposition de l'azotate d'argent par l'iodure de potassium..............		126,847		
	Transformation de l'iodure d'argent en chlorure	Dumas..........	127,0		
	Synthèse de l'iodure d'argent et décomposition par la chaleur de l'iodate d'argent..	Stas...........	126,857		
Iridium Ir.	Analyse du chlorure double d'iridium et de potassium.	Berzélius........	98,57	98,5	197
	Analyse des chloriridates de potassium et d'ammonium.	Seubert.........	96,61		
Lanthane La.	Précipitation du sulfate par le chlorure de barium ...	Marignac........	47,0	46,8	93,6
	Décomposition du sulfate par la chaleur.............	Zschiesche......	45,09		
	Transformation de l'oxyde en sulfate..............	Clève...........	46,4		
Lithium Li.	Précipitation du sulfate par le chlorure de barium...	Berzélius........	6,6	7	7
	Transformation du carbonate en sulfate............	Troost..........	6,5		
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Mallet..........	6,95		
Magnésium Mg.	Transformation de l'oxyde en sulfate................	Berzélius.......	12,62	12	24
	Précipitation du sulfate par le chlorure de barium ...	Scheerer........	12,11		
	Analyse de l'oxalate de magnésie................	Svanberg et Nordenfeld.......	12,36		
	Analyse du carbonate de magnésie................	Marchand et Scheerer......	12,25		
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Ds............	12,		
Manganèse Mn.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Berzélius........	27,57	27,5	55
	Id.	Dumas..........	27,5		
Mercure Hg.	Analyse de l'oxyde de mercure..................	Erdmann et Marchand........	100,05	100	200
	Id.	Millon..........	100		

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Molybdène Mo.	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène ... Décomposition des carbonates alcalins par l'acide molybdique	Svanberg et Struve........	47,118	48	96
	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène ... Analyse du chlorure de molybdène...............	Dumas...... ...	48		
	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène ... Analyse du molybdate d'argent cristallisé..........	Debray	48		
	Réduction de l'acide molybdique par l'hydrogène....	Rammelsberg....	48,09		
Nickel Ni.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Rothoff........	29,56	29,5	59
	Id.	Dumas..........	29,51		
	Hydrogène dégagé par l'acide chlorhydrique et le métal.	Russell	29,58		
Niobium Nb.	Analyse du chlorure.......	H. Rose	48,82	47	94
	Décomposition par l'acide sulfurique du fluoxyniobate de potasse	Marignac........	47,00		
Or Au.	Décomposition du chlorure par le mercure .... Analyse du chlorure double d'or et de potassium	Berzélius........	98,33	98,5	197
Osmium Os.	Réduction par l'hydrogène du chlorure double d'osmium et de potassium ..	Berzélius........	99,595	99,5	199
Oxygène O.	Synthèse de l'eau	Berzélius, Dulong.	8,01	8	16
	Id.	Dumas..........	8,00		
	Id.	Erdmann et Marchand	8		
Palladium Pd.	Analyse du chlorure double de palladium et de potassium.	Berzélius........	53,187	53,25	106,5
Phosphore Ph.	Décomposition par le phosphore des sels d'or et d'argent..........	Berzélius........	31,6	31	31
	Décomposition du chlorure de phosphore par l'azotate d'argent.............	Pelouze.........	32,02		
	Combustion du phosphore rouge dans l'oxygène	Schrœtter.......	31		
	Décomposition du chlorure de phosphore par l'azotate d'argent....	Dumas..........	31,01		

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Platine Pt.	Analyse du chlorure double de platine et de potassium.	Berzélius........	98,5	98,5	197
Plomb Pb.	Réduction de l'oxyde par l'hydrogène .... Transformation du métal en sulfate	Berzélius........	103,55	103,5	207
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Dumas..........	103,5		
	Transformation du métal en sulfate .... Transformation du métal en azotate	Stas...........	103,45 103,46		
Potassium K.	Calcination du chlorate de potasse .... Décomposition du chlorure de potassium par l'azotate d'argent..............	Marignac........	39,11	39,1	39,1
	Mêmes méthodes que ci-dessus.................	Maumené........	39,06		
	Décomposition du chlorure de potassium par l'azotate d'argent.	Stas...........	39,13		
Rhodium Rh.	Analyse du chlorure double de rhodium et de potassium.	Berzélius........	52,15	52,15	104,3
Rubidium Rb.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Bunsen et Kirchhoff	85,36	85,36	85,36
Ruthénium Ru.	Analyse du chlorure double de ruthénium et de potassium.................	Claus..........	52,15	52,15	104,3
Sélénium Se.	Décomposition du chlorure par l'eau.............	Berzélius........	39,67	39,75	79,50
	Transformation du sélénium en acide sélénique.......	Mitscherlich	39,67		
	Oxydation du sélénium par l'acide azotique......... Réduction de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux. Analyse du sélénite de baryte.	Sace...........	39,23 39,31		
	Synthèse du chlorure de sélénium................	Dumas..........	39,75		
Silicium Si.	Transformation du silicium en silice.............	Berzélius........	14,8	14	28
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Dumas..........	14		
Sodium Na.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Pelouze	22,97	23	23
	Id.	Dumas..........	23,01		
	Id.	Stas........ ...	23,05		

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Soufre S.	Analyse de l'acide sulfurique	Berzélius........	16,06	16	32
	Analyse du cinabre........	Erdmann et Marchand	16		
	Réduction du sulfate d'argent par l'hydrogène..........	Struve..	16		
	Transformation de l'argent en sulfure............	Dumas..........	16,005		
	Id. Réduction du sulfate d'argent par l'hydrogène..	Stas...........	16,037		
Strontium Sr.	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....	Stromeyer.....	43,71	43,75	87,5
	Id.	Pelouze.........	43,84		
	Id.	Dumas..........	43,75		
	Id.	Marignac........	43,75		
Tantale Ta.	Transformation du sulfure en acide tantalique (Ta^2O^5)..	Berzélius.......	92,22	91	182
	Analyse du chlorure de tantale (Acide tantalique = TaO^2)..................	H. Rose.........	68,8		
	Analyse des fluotantalates de potasse et d'ammoniaque (Acide tantalique = Ta^2O^5).	Marignac........	91,21		
Tellure Te.	Transformation du tellure en acide tellureux.........	Berzélius........	64,14	64	128
	Analyse du bromure double de tellure et de potassium.	Hauer	64		
	Mêmes méthodes que ci-dessus.	Wills...........	63,62		
Thallium Tl.	Décomposition du sulfate par l'azotate de baryte......	Lamy...........	204,3	204	204
	Décomposition du chlorure par l'azotate d'argent....		204,0		
	Analyse de l'iodure de thallium.................	Werther	203,5		
	Décomposition de l'iodure de thallium par le zinc.....		204,4		
	Transformation du métal en azotate...............	Crookes.........	204,008		
Therbium Tr.	Analyses du sulfate, du formiate et de l'acétate. Therbine = TrO...........	Delafontaine.....	48,94	49,5	99
	Transformation de l'oxyde en sulfate. Therbine = TrO..	Marignac........	49,5		
Thorium Th.	Analyse du sulfate de thorine et du sulfate double de thorine et de potasse....	Berzélius........	119	117	234
	Id.	Chydenius.......	118,32		
	Analyse du sulfate. Thorine = ThO^2.	Delafontaine.....	115,72		
	Id.	Clève...........	116,90		
	Analyse de l'oxalate		116,98		

NOMS des corps simples.	MÉTHODES employées pour la détermination des équivalents.	EXPÉRIMENTATEURS.	ÉQUIVALENTS trouvés.	ÉQUIVALENTS généralement adoptés.	POIDS atomiques.
Titane Ti.	Analyse du chlorure de titane.	H. Rose	24,29	25	50
	Id.	I. Pierre	25,18		
	Id.	Demoly	28		
Tungstène Tu ou W.	Réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène	Schneider	92,06	92	184
	Id.	Dumas	92		
	Analyse du tungstate de protoxyde de fer	Zettnow	92,058		
	Analyse du tungstate d'argent		91,924		
Uranium U.	Analyse du chlorure	Peligot	60	60	120
	Analyse de l'oxalate d'urane.	Ebelmen	59,45		
	Analyse de l'acétate double d'urane et de soude	Wertheim	59,71		
	Analyse de l'oxalate et de l'acétate d'urane	Peligot	60		
Vanadium Va.	Réduction de l'acide vanadique (VaO^3) par l'hydrogène.	Berzélius	68,47	51,4	102,8
	Réduction de l'acide vanadique (Va^2O^5) par l'hydrogène.	Roscoe	51,37		
Zinc Zn.	Oxydation du métal	Gay-Lussac	32,26	32,5	65
	Id.	Jacquelain	33,12		
	Analyse de l'oxalate de zinc.	Favre	32,99		
	Oxydation du métal.	Erdmann	32,53		
Zirconium Zr.	Transformation de l'oxyde en sulfate (Zircone $= Zr^2O^3$).	Berzélius	33,51	45	90
	Transformation de l'oxyde en sulfate (Zircone $= ZrO^2$).	Marignac	45		
Yttrium Yt.	Analyse du sulfate	Popp	34	30,85	61,7
	Id.	Delafontaine	32		
	Id.	Bahr et Bunsen	30,85		

NOTATION ATOMIQUE

Par M. E. GAUDIN

Ancien élève de l'École polytechnique.

Cette notation ayant été adoptée par un grand nombre de chimistes, il est utile de savoir écrire dans ce système les formules qui représentent les combinaisons des corps. Sans entrer dans les nombreuses discussions auxquelles a donné lieu la théorie atomique, on se propose simplement de fournir les moyens de passer de la notation en équivalents à celle des atomes.

Dans la notation en équivalents, les symboles qui représentent les corps simples indiquent les proportions en poids suivant lesquelles les corps se combinent; dans l'autre théorie, on fait usage des poids atomiques. Nous rappellerons brièvement les deux principales méthodes qui ont servi à les déterminer; l'une est basée sur la connaissance des poids moléculaires des corps, l'autre s'appuie sur la loi des chaleurs spécifiques découverte par Dulong et Petit.

POIDS MOLÉCULAIRES

Si l'on considère deux gaz, pris sous le même volume à la même température et à la même pression, les poids de ces deux gaz sont proportionnels à leurs densités.

En effet soient P le poids d'un gaz, V son volume à la température t et à la pression H, D la densité de ce gaz prise par rapport à l'air, a le poids spécifique de l'air dans les conditions normales de température et de pression, on a d'après une formule connue :

$$P = V a D \frac{H}{760} \times \frac{1}{1+\alpha t}.$$

Pour autre gaz, pris sous ce même volume V et dans les mêmes conditions de température et de pression, on aurait de même :

$$P' = V a D' \frac{H}{760} \times \frac{1}{1+\alpha t},$$

D′ étant la densité de ce gaz par rapport à l'air.

Il résulte de là :

$$\frac{P}{P'} = \frac{D}{D'}.$$

Les poids de ces deux mêmes volumes V de gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, sont donc proportionnels à leurs densités.

Supposons maintenant, avec Avogadro et Ampère, que ces deux volumes V de gaz renferment le même nombre de molécules et que toutes ces molécules soient identiques entre elles. Soient p et p' les poids de ces molécules et n leur nombre, quel qu'il soit ; on a dans cette hypothèse :

$$P = np$$

et

$$P' = np'.$$

Donc

$$\frac{P}{P'} = \frac{p}{p'};$$

et comme

$$\frac{P}{P'} = \frac{D}{D'};$$

il en résulte

$$\frac{p}{p'} = \frac{D}{D'}.$$

Les poids p et p' des molécules des gaz ou les poids moléculaires de ces gaz sont donc proportionnels aux densités.

En prenant $p' = 1$, c'est-à-dire en comparant les poids moléculaires de tous les gaz au poids de la molécule de l'un d'eux pris pour unité, la relation $\frac{p}{p'} = \frac{D}{D'}$ devient $\frac{p}{1} = \frac{D}{D'}$. Le poids moléculaire p d'un gaz est donc égal au rapport de la densité de ce gaz à celle du gaz dont le poids de la molécule est pris pour unité.

On convient de prendre pour unité le poids moléculaire de l'hydrogène ; dans ce cas $D' = 0{,}06926$, le poids p de la molécule d'un gaz est donc donné par la formule :

$$p = \frac{D}{0{,}06926}.$$

Cette relation permet de déterminer les poids moléculaires des gaz ou des vapeurs ; soit à déterminer celui de l'oxygène, dans ces conditions D est égal à 1,1056, on a donc

$$p = \frac{1{,}1056}{0{,}06926} = 15{,}95.$$

Le poids de la molécule d'hydrogène étant donc représenté par 1, celui de l'oxygène est égal à 15,95, c'est-à-dire que la molécule d'oxygène pèse environ 16 fois plus que celle de l'hydrogène.

La densité de la vapeur d'eau est 0,622, son poids moléculaire est donc

$$p = \frac{0{,}622}{0{,}06926} = 9.$$

On pourrait de même calculer les poids moléculaires de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique, de l'acide sulfureux, etc. On trouvera plus loin un tableau fournissant toutes ces données.

1re *Remarque.* — Si dans la relation $\frac{p}{p'} = \frac{D}{D'}$ on fait à la fois $p' = 1$ et $D' = 1$, il vient : $\frac{p}{1} = \frac{\Delta^1}{1}$ · C'est-à-dire que le poids atomique et la densité d'un gaz sont représentés par les mêmes nombres, quand ce gaz est comparé à un autre gaz dont le poids moléculaire et la densité sont pris pour unités.

Ainsi les poids moléculaires et les densités de l'oxygène et de la vapeur d'eau sont représentés respectivement par les nombres 15,95 et 9 en prenant pour unité le poids moléculaire et la densité de l'hydrogène.

Les densités des gaz sont prises par rapport à l'air, il est facile de les calculer par rapport à l'hydrogène. En effet soient p le poids d'un certain volume V de gaz à la température t et à la pression H, p' et p'' les poids de volumes V d'air et d'hydrogène pris dans les mêmes conditions de température et de pression, on a :

$$\frac{p}{p''} = \frac{p}{p'} \times \frac{p'}{p''};$$

mais le rapport $\frac{p}{p''}$ exprime la densité du gaz par rapport à l'hydrogène, $\frac{p}{p'}$ la densité du gaz par rapport à l'air, $\frac{p''}{p'}$ la densité de l'hydrogène par rapport à l'air. Donc, pour obtenir la densité d'un gaz par rapport à l'hydrogène, il suffit de multiplier sa densité par rapport à l'air par le nombre $\frac{1}{0,06926} = 14,44$.

La relation $p = D \times 14,44$ donne donc à la fois le poids moléculaire et la densité des gaz ou des vapeurs.

Au lieu de rapporter les poids moléculaires des gaz au poids de la molécule d'hydrogène pris pour unité, les chimistes ont cru devoir adopter le nombre 2 comme représentant le poids de la molécule d'hydrogène. On verra plus loin les raisons qui ont déterminé ce choix. Dans ces conditions, la relation fondamentale $\frac{p}{p'} = \frac{D}{D'}$ devient $\frac{p}{2} = \frac{D}{D'}$ ou $p = 2 \times D \times 14,44$.

En résumé, pour déterminer le poids moléculaire d'un gaz ou d'une vapeur, il suffit de multiplier sa densité par rapport à l'air par le nombre 28,88. Le nombre ainsi obtenu représente à la fois le poids moléculaire du corps et sa double densité par rapport à l'hydrogène.

2e *Remarque.* — Les travaux de M. Cahours ont montré que les densités des vapeurs changeaient très notablement avec la température. Il importe de prendre les densités-limites pour déterminer les poids moléculaires ; on ne doit donc faire

1. Δ ne représente plus la densité du gaz par rapport à l'air, Δ est la densité prise par rapport à l'hydrogène.

usage que des densités prises dans des conditions telles que les vapeurs considérées suivent réellement les mêmes lois de compressibilité et de dilatation qu'un gaz parfait.

5e *Remarque.* — La relation fondamentale $\frac{P}{P'} = \frac{D}{D'}$ qui nous a permis de calculer les poids moléculaires des corps suppose que les gaz considérés suivent les mêmes lois de dilatation et de compressibilité, comme il est facile de le démontrer.

Désignons en effet par P le poids du volume d'un gaz à la pression p et à la température t, P′ le poids d'un égal volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression, la densité Δ du gaz par rapport à l'air à la pression p et à la température t est par définition : $\Delta = \frac{P}{P'}$.

Supposons que la pression prenne une nouvelle valeur p', que la température prenne une nouvelle valeur t'; désignons par v' et v'' les volumes occupés par les poids P et P′ de gaz et d'air dans ces nouvelles conditions de température et de pression. Le poids de l'unité de volume du gaz est alors $\frac{P}{v'}$; le poids de l'unité de volume de l'air est $\frac{P'}{v''}$; la densité Δ' du gaz par rapport à l'air dans ces nouvelles conditions de température et de pression est par définition :

$$\Delta' = \frac{\frac{P}{v'}}{\frac{P'}{v''}} = \frac{P}{P'} \times \frac{v''}{v'}.$$

Quand les gaz et l'air se dilatent et se compriment de la même manière les deux volumes v' et v'' sont égaux et alors les densités Δ et Δ' par rapport à l'air sont égales. Au contraire quand les gaz et l'air ne suivent pas les mêmes lois de dilatation et de compressibilité, les deux volumes v' et v'' sont différents, les densités par rapport à l'air Δ et Δ' sont donc différentes.

Les travaux des physiciens ont démontré que chaque gaz est soumis à une loi particulière de compressibilité et que chaque gaz possède une dilatation particulière; la densité d'un gaz est donc une fonction de la température et de pression.

Dans l'hypothèse d'Ampère, tous les gaz suivent au contraire les mêmes lois de dilatation et de compressibilité; il en résulte donc que les poids de volumes égaux de gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, sont proportionnels à leurs densités. Ce résultat n'est qu'approché et n'est pas conforme à l'exacte vérité, car il faudrait admettre comme vraies les lois de Mariotte et de Gay-Lussac qui ne sont que des *lois-limites*.

Dans le tableau suivant, on a inscrit les nombres qui représentent les doubles densités rapportées à l'hydrogène d'un grand nombre de composés et les poids moléculaires déduits des considérations chimiques. (Ce tableau est emprunté au *Dictionnaire de chimie* de M. Würtz, t. I, p. 463.)

Noms des corps.	Densités par rapport à l'air.	Doubles densités rapportées à l'hydrogène.	Poids moléculaires.	Formules.
Hydrogène	0,0693		2	H^2
Chlore	2,44	70,5	71	Cl^2
Brome	5,54	159,0	160	Br^2
Iode	8,716	251,7	254	I^2
Oxygène	1,1056	31,9	32	O^2
Soufre	2,22	63,5	64	S^2
Eau	0,6235	18	18	H^2O
Hydrogène sulfuré	1,1912	34,4	34	H^2S
Anhydride sulfureux	2,234	64,5	64	SO^2
Anhydride sulfurique	2,763	79,8	80	SO^3
Azote	0,9714	28	28	Az^2
Protoxyde d'azote	1,527	44,1	44	Az^2O
Bioxyde d'azote	1,038	29,98	30	AzO
Acide hypoazotique	1,72	49,5	46	AzO^2
Ammoniaque	0,591	17,07	17	AzH^3
Méthylamine	1,08	31,19	31	$AzH^2(CH^3)$
Phosphore	4,42	127,6	124	Ph^4
Hydrogène phosphoré	1,184	34,2	34	PhH^3
Protochlorure de phosphore	4,742	136,9	137,5	$PhCl^3$
Oxychlorure de phosphore	5,3	153,1	153,5	$PhOCl^3$
Arsenic	10,6	306	300	As^{IV}
Hydrogène arsénié	2,695	77,8	78	AsH^3
Chlorure d'arsenic	6,3006	181,9	181,5	$AsCl^3$
Iodure d'arsenic	16,1	464,9	456	AsI^3
Triéthylarsine	5,61	162	162	$As(C^2H^5)^3$
Cacodyle	7,1	205	210	$As^2(CH^3)^4$
Oxyde de carbone	0,967	27,9	28	CO
Acide carbonique	1,529	44,1	44	CO^2
Gaz des marais	0,559	16,1	16	CH^4
Chlorure de carbonyle	3,399	98,2	99	$COCl^2$
Chlorure de carbone	5,415	156,4	154	CCl^4
Sulfure de carbone	2,645	76,4	76	CS^2
Chlorure de silicium	5,939	171,5	170	$SiCl^4$
Silicium-éthyle	5,13	148,1	144	$Si(C^2H^5)^4$
Fluorure de silicium	3,600	103,9	104	$SiFl^4$
Silicate tétréthylique	7,325	211,5	208	$Si(OC^2H^5)^4$
Perchlorure d'étain	9,199	265,7	260	$SnCl^4$
Stannotétréthyle	8,021	231,6	234	$Sn(C^2H^5)^4$
Stannodiéthyle-diméthyle	6,838	197,5	206	$Sn\begin{cases}(CH^3)^2\\(C^2H^5)^2\end{cases}$
Chlorure de stannotriéthyle	8,430	243,4	240,5	$Sn\begin{cases}Cl\\(C^2H^5)^3\end{cases}$

Noms des corps.	Densités par rapport à l'air.	Doubles densités rapportées à l'hydrogène.	Poids moléculaires.	Formules.
Bromure de stannotriéthyle . .	9,924	286,6	285	$Sn\left\{\begin{matrix}Br\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right.$
Iodure de stannotriméthyle . .	10,52	298	290	$Sn\left\{\begin{matrix}I\\(CH^3)^3\end{matrix}\right.$
Dichlorure de stannodiéthyle. .	8,710	251,5	247	$Sn\left\{\begin{matrix}Cl^2\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$
Dibromure de stannodiéthyle. .	11,64	336,1	336	$Sn\left\{\begin{matrix}I^2\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$
Chlorure de zirconium	8,15	235,4	231	$ZrCl^4$
Chlorure de titane	6,856	197,6	192	$TiCl^3$
Chlorure de bore.	3,942	115,7	117,5	$BoCl^3$
Bromure de bore	8,76	253,6	251	$BoBr^3$
Fluorure de bore	2,3694	68,4	68	$BoFl^3$
Borotriéthyle	3,4006	98,2	98	$Bo(C^2H^5)^3$
Borotriméthyle	1,9314	55,8	56	$Bo(CH^3)^3$
Borate triméthylique	3,59	103,7	104	$Bo(OCH^3)^3$
Borate triéthylique.	5,14	148,4	146	$Bo(OC^2H^5)^3$
Chlorure de vanadium	6,14	177,3	175	VCl^3
Chlorure d'antimoine.	7,8	225,3	228,5	$SbCl^3$
Triéthylstibine.	7,23	208,8	209	$Sb(C^2H^5)^3$
Chlorure de bismuth	11,38	327,8	316,5	$BiCl^3$
Acide chlorochromique	5,5	158,8	156,5	CrO^2Cl^2
Chlorure d'aluminium	9,34	269,7	268	Al^2Cl^6
Bromure d'aluminium	18,62	537,7	535	Al^2Br^6
Iodure d'aluminium	27	779,8	817	Al^2I^6
Perchlorure de fer.	11,39	328,9	325	Fe^2Cl^6
Acide osmique	8,89	256,7	263,2	Os^2O^6
Zinc-éthyle	4,259	123	123,2	$Zn(C^2H^5)^2$
Mercure	6,976	201,4	200	Hg''
Chlorure mercurique.	9,8	283	271	$HgCl^2$
Bromure mercurique.	12,16	365,2	360	$HgBr^2$
Iodure mercurique.	15,9	459,2	454	HgI^2
Mercure-diméthyle	8,29	239,4	230	$Hg(CH^3)^2$
Mercure-diéthyle.	9,97	287,9	258	$Hg(C^2H^5)^2$
Chlorure mercureux	8,21	237,1	235,5	$HgCl$
Bromure mercureux	10,14	292,8	280	$HgBr$
Éthylène.	0,9784	28,2	28	C^2H^4
Chlorure d'éthylène	3,4454	99,4	99	$C^2H^4Cl^2$

POIDS ATOMIQUES.

Dalton a émis l'idée que les combinaisons étaient formées par la juxtaposition d'atomes; ces atomes seraient insécables, auraient une étendue réelle et un poids constant. Les corps simples ne renfermeraient que des atomes de même espèce et les corps composés résulteraient de la juxtaposition d'atomes de nature différente. Il est facile de voir que la loi des proportions multiples découle immédiatement de cette conception. En effet, admettons que les atomes soient insécables et possèdent un poids constant; si deux corps simples A et B se combinent pour former un corps C, m atomes du corps A se seront unis avec n atomes du corps B, m et n étant des nombres entiers. La réunion de ces m atomes de A et de ces n atomes de B formera la molécule du corps composé C. Pour fixer les idées, considérons l'azote et l'oxygène; d'après l'hypothèse de Dalton, si l'azote et l'oxygène se combinent, m atomes d'azote se juxtaposeront à n atomes d'oxygène pour former des combinaisons définies. Soit p le poids de l'atome d'azote et p' le poids de l'atome d'oxygène; le poids p d'azote pourra se combiner avec les poids p', $2\,p'$, $3\,p'$.... d'oxygène. On retrouve ainsi la loi des proportions multiples.

D'après ce qui a été dit précédemment, la molécule d'un corps composé est formée par la juxtaposition d'atomes; il importe d'insister sur ce point et de montrer nettement la différence qui existe entre l'atome et la molécule. En admettant l'hypothèse d'Avogrado et d'Ampère, tous les gaz pris sous le même volume et dans les mêmes conditions de température et de pression renferment le même nombre de molécules; ces molécules pour chaque gaz considéré en particulier sont identiques, c'est-à-dire qu'elles ont le même volume et possèdent la même constitution chimique. Elles sont formées par la juxtaposition d'atomes de même espèce pour les corps simples et de nature différente pour les corps composés; leur poids est égal à la somme des poids des atomes qu'elles renferment. La molécule représente donc la plus petite quantité du corps simple ou composé qui puisse exister à l'état libre; l'atome est au contraire la plus petite quantité du corps simple qui puisse entrer en combinaison. Il résulte de là que les corps composés ont un poids moléculaire et n'ont pas de poids atomique; les corps simples possèdent à la fois un poids atomique et un poids moléculaire.

Pour mieux préciser, considérons des volumes égaux V d'acide chlorhydrique et de vapeur d'eau, pris dans les mêmes conditions de température t et de pression H. Chacun de ces volumes V renferme le même nombre n de molécules; la molécule d'acide chlorhydrique occupe le même volume que celle de la vapeur d'eau, mais elle est constituée différemment. La molécule d'acide chlorhydrique renferme un atome de chlore et un atome d'hydrogène, tandis que la molécule de vapeur d'eau est formée par la réunion de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. On verrait de même que le gaz ammoniac, pris sous le volume V à la température t et à la pression H, renferme n molécules; chacune de ces molécules occupe le même volume que celle de l'acide chlorhydrique et de la vapeur d'eau et est formée par la réunion d'un atome d'azote avec trois atomes d'hydrogène, etc.

Partant de ces considérations que tous les gaz, pris sous le même volume dans

les mêmes conditions de température et de pression renferment le même nombre de molécules, que ces molécules sont formées par la juxtaposition d'atomes de corps simples, qu'elles ont toutes même volume et que leur composition représente celle du gaz considéré, il est facile d'en déduire les poids atomiques d'un grand nombre de corps simples.

Soit à trouver, par exemple, le poids atomique π d'un corps simple A ; pour cela, on dresse une table de tous les composés gazeux B, C, D.... renfermant ce corps simple A. Supposons connus les poids moléculaires P P′ P″.... et la composition quantitative des composés B, C, D.... ; les molécules de ces composés sont formées de la juxtaposition d'atomes de corps simples, et comme le poids moléculaire est égal à la somme des poids des atomes qui constituent la molécule, on aura, par exemple, pour le corps B :

$$P = a\pi + b\pi' + c\pi'' + \ldots$$

P est le poids de la molécule, π le poids de l'atome du corps simple A ; π' et π'' sont les poids des atomes des autres corps simples qui forment avec A le corps composé B. a, b, c... sont des nombres entiers. D'après l'hypothèse de Dalton, les atomes étant insécables, ces nombres a, b, c... indiquent combien de fois la molécule B renferme les atomes des corps simples dont les poids sont π, π', π''.

Pour les corps composés C, D... on aurait de même :

$$P' = a'\pi + b'p + c'p' + \ldots$$
$$P'' = a''\pi + b''p_1 + c''p_1' + \ldots$$

P′ et P″ sont les poids moléculaires des composés B et C ; p, p', p_1, p_1'... sont les poids des atomes qui constituent avec le corps simple A les composés C et D ; a' b', c'... a'', b'', c''..., sont des nombres entiers.

Le molécule étant la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre, sa composition en poids est connue ; elle est la même que celle du corps considéré. L'analyse quantitative permet de déterminer les proportions suivant lesquelles le corps simple A entre dans les composés B, C, D... ; il est donc facile de calculer, par une simple règle de trois, les quantités de A contenues dans les poids P, P′, P″.... Les nombres ainsi obtenus ne sont autres que $a\pi$, $a'\pi$, $a''\pi$... ; ces nombres représentent des multiples du poids atomique A. Pour obtenir ce dernier, il suffira donc de chercher le plus grand commun diviseur π entre les nombres $a\pi$, $a'\pi$, $a''\pi$....

Proposons-nous de trouver, par exemple, le poids atomique de l'hydrogène. Ce corps entre dans la constitution d'un grand nombre de composés gazeux dont il est facile de déterminer la composition quantitative et le poids moléculaire. Ces résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Noms des corps.	Poids de leurs molécules rapportés au poids de la molécule d'hydrogène pris pour unité.	Composition en poids de la molécule.	
		Quantités d'hydrogène contenu dans la molécule.	Quantités des autres corps.
Hydrogène....	1	1	0
Acide chlorhydrique...	18,25	$\frac{1}{2}$	17,75 chlore.
Acide bromhydrique	40,50	$\frac{1}{2}$	40 brome.
Acide iodhydrique	64	$\frac{1}{2}$	63.5 iode.
Eau..........	9	1	8 oxygène.
Acide sulfhydrique............	17	1	16 soufre.
Ammoniaque....	8.5	$\frac{3}{2}$	7 azote.
Acide acétique...	30	2	28 carbone et oxygène.
Alcool........	23	3	20 carbone et oxygène.
Éther.................. ...	37	5	32 carbone et oxygène.

L'inspection de ce tableau montre immédiatement que le plus grand nombre qui divise exactement les nombres représentant les divers poids d'hydrogène contenus dans les molécules des corps considérés est $\frac{1}{2}$. Au lieu de considérer quelques combinaisons volatiles renfermant de l'hydrogène, on aurait pu considérer les poids moléculaires et la composition quantitative d'un très grand nombre de composés renfermant cet élément, on serait arrivé au même résultat. Donc en supposant que 1 soit le poids de la molécule d'hydrogène, c'est-à-dire le poids de la plus petite quantité d'hydrogène qui puisse exister à l'état libre, $\frac{1}{2}$ est le poids de l'atome, c'est-à-dire le poids de la plus petite quantité d'hydrogène qui puisse entrer en combinaison.

La molécule étant formée par la juxtaposition de nombres entiers d'atomes et son poids étant égal à la somme des atomes qu'elle renferme, il en résulte que la molécule d'hydrogène dont le poids est représenté par 1 est formée par la réunion de deux atomes d'hydrogène dont le poids est $\frac{1}{2}$. On voit de plus que, la molécule de ce corps ayant pour volume 1, l'atome d'hydrogène a pour valeur $\frac{1}{2}$. Au lieu de prendre pour unité le poids de la molécule d'hydrogène, il convient de prendre pour unité le poids de l'atome de cet élément. Dans ces conditions, le poids et le volume de la molécule d'hydrogène sont représentés par 2, tandis que 1 représente le poids et le volume de son atome. Si l'on convient de désigner par H l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire le poids et le volume de l'atome d'hydrogène; H-H est à la fois le poids et le volume de la molécule d'hydrogène.

Dorénavant, au lieu de comparer les poids de toutes les molécules gazeuses au poids de la molécule d'hydrogène pris pour unité, on les comparera au poids de la molécule d'hydrogène pris égal à 2.

Les considérations précédentes permettent de déterminer de même le poids atomique de l'oxygène; il suffit pour cela d'écrire un tableau renfermant les poids moléculaires et la composition quantitative des composés oxygénés volatils et de chercher le plus grand commun diviseur entre les nombres qui représentent les divers poids d'oxygène contenu dans les molécules.

Noms des corps.	Poids de leurs molécules rapportés au poids de l'atome d'hydrogène pris pour unité.	Composition en poids.	
		Quantités d'oxygène contenu dans la molécule.	Quantités des autres corps.
Oxygène	32	32	
Eau	18	16	2 hydrogène.
Protoxyde d'azote	44	16	28 azote.
Bioxyde d'azote.	30	16	14 azote.
Acide hypoazotique	46	32	14 azote.
Acide azotique anhydre	108	80	28 azote.
Alcool	46	16	6 hydrogène. 24 carbone.
Éther	74	16	10 hydrogène. 48 carbone
Acide formique	46	32	12 carbone. 2 hydrogène.
Acide acétique	60	32	4 hydrogène. 24 carbone.
Acide propionique	74	32	6 hydrogène. 36 carbone.

Il résulte de ce tableau que 16 est le plus grand nombre divisant à la fois tous les nombres représentant les poids de l'oxygène dans ces différentes combinaisons ; 16 est donc le poids de l'atome d'oxygène et, comme le poids moléculaire de ce corps est 32, la molécule de l'oxygène est formée de 2 atomes.

Pour déterminer le poids atomique de l'azote, on établit un tableau renfermant les différents composés contenant cet élément. Les poids moléculaires et la composition en poids de ces combinaisons étant connus, il est facile d'en déduire le poids atomique de l'azote, c'est-à-dire le poids de la plus petite quantité d'azote qui puisse entrer en combinaison.

Noms des corps	Poids moléculaires rapportés au poids de l'atome d'hydrogène pris pour unité.	Composition en poids de la molécule.	
		Azote.	Autres corps
Azote	28	28	0
Ammoniaque	17	14	3 hydrogène.
Protoxyde d'azote	44	28	16 oxygène.
Bioxyde d'azote	30	14	16 oxygène.
Acide hypoazotique	46	14	32 oxygène.
Acide azotique anhydre	108	28	80 oxygène.

14 est donc le plus petit poids d'azote qui puisse entrer en combinaison. Ce nombre 14 est pris comme poids de l'atome d'azote; le poids moléculaire de cet élément étant égal à 28, sa molécule se compose donc de 2 atomes.

En procédant de la même manière, on trouverait les poids atomiques du chlore, du brome, de l'iode, etc.; les molécules de ces corps sont constituées par deux atomes comme celles de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

Les symboles Cl, Br, I... représentent les poids des atomes du chlore, du brome, de l'iode, etc., comparés au poids de l'atome d'hydrogène pris pour unité. Les molécules de ces éléments, étant formées de 2 atomes, ont donc pour symboles Cl-Cl, Br-Br, I-I...

On appelle diatomiques les éléments tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le chlore, le brome, l'iode, etc., dont les molécules renferment deux atomes. Mais il n'en est pas ainsi de tous les corps simples, car les raisonnements précédents, appliqués à la recherche des poids atomiques du phosphore et de l'arsenic, montrent que ces corps sont tétratomiques, c'est-à-dire que leur molécule est formée de 4 atomes.

En effet, leurs densités, comparées à celle de l'hydrogène, est de 62 pour le phosphore et de 150 pour l'arsenic; leurs doubles densités, c'est-à-dire leurs poids moléculaires, sont donc représentées par 124 et 300. Or les chaleurs spécifiques et les considérations chimiques s'accordent pour assigner les poids atomiques 31 et 75 ; il en résulte que les poids des molécules étant respectivement égaux à 124 et à 300, ces molécules sont formées de 4 atomes. Les molécules de phosphore et d'arsenic sont dites tétratomiques.

En représentant donc par Ph et As les poids des atomes du phosphore et de l'arsenic, Ph^{IV} et As^{IV} sont les poids des molécules de ces éléments.

Les analogies chimiques des hydrogènes phosphoré et arsénié avec l'ammoniaque conduisent à donner à ces combinaisons les formules PhH^3 et AsH^3; mais il est un point essentiel à noter ; dans la formule AzH^3 qui représente la molécule d'ammoniaque, Az est le poids de l'atome d'azote et cet atome occupe le même volume que celui de l'hydrogène, car l'azote est diatomique. Dans les formules AsH^3 et PhH^3, Ph et As représentent les poids des atomes de phosphore et d'arsenic et, comme ces éléments sont tétratomiques, ces atomes Ph et As correspondent à $\frac{1}{2}$ volume et non à un volume. Tous ces résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Noms des corps	Symboles des atomes.	Poids de l'atome	Volume de l'atome.
Hydrogène........	H	1	1
Azote............	Az	14	1
Phosphore.........	Ph	31	$\frac{1}{2}$
Arsenic	As	75	$\frac{1}{2}$

Noms des corps.	Symboles des molécules	Poids de la molécule.	Composition de la molécule.
Hydrogène.........	H-H	2	2 atomes d'hydrogène dont le volume est 1.
Azote...	Az-Az	28	2 atomes d'azote dont le volume est 1.
Ammoniaque.......	$Az\text{-}H^3$	17	1 atome d'azote et 3 atomes d'hydrogène.
Hydrogène phosphoré.	$Ph\text{-}H^3$	34	1 atome de phosphore dont le volume est $\frac{1}{2}$ et 3 atomes d'hydrogène.
Hydrogène arsénié..	$As\text{-}H^3$	78	1 atome d'arsenic dont le volume est $\frac{1}{2}$ et 3 atomes d'hydrogène.

Le mercure et le cadmium présentent d'autres anomalies; les molécules de ces corps ne renferment qu'un seul atome, elles sont dites monoatomiques. Le poids de l'atome de mercure, déduit de ses combinaisons volatiles et de sa chaleur spécifique, est, en effet, égal à 200, et le poids moléculaire de ce même corps déterminé par sa densité de vapeur de mercure est égal à ce même nombre 200. Deux volumes de vapeur de mercure ne renferment donc qu'un seul atome de cet élément. Les mêmes considérations s'appliquent au cadmium.

On ne connaît qu'un nombre assez restreint de corps simples gazeux ou pouvant être amenés à l'état de gaz à des températures assez basses pour rendre possible la mesure de leurs densités de vapeur et par conséquent la détermination de leurs poids moléculaires. En voici la liste :

Hydrogène, oxygène, soufre, sélénium, tellure, chlore, brôme, iode, phosphore, arsenic, azote, potassium, sodium, cadmium, mercure.

Exceptions à la loi d'Avogadro et d'Ampère. — D'après ce qui a été dit précédemment, tous les gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment, sous le même volume, le même nombre de molécules. Ces molécules représentent la plus petite partie du corps simple ou composé qui puisse exister à l'état libre; leur poids est égal à la somme des poids des atomes qui les constituent et elles occupent deux volumes, si l'atome d'hydrogène occupe un volume.

Le poids de ces molécules ou poids moléculaire est donné par la relation $p=2\times14,44\times D$; D étant la densité du gaz ou de la vapeur prise par rapport à l'air.

Si l'on applique ces considérations à un certain nombre de composés complexes tels que le perchlorure de phosphore, le calomel, le chlorhydrate d'ammoniaque, etc., on trouve que le poids moléculaire p déduit de la densité, prise à une température suffisamment élevée, ne saurait convenir. Les molécules de ces composés occuperaient 4 volumes au lieu de 2 volumes.

Considérons, par exemple, le perchlorure de phosphore; sa densité de vapeur prise à 336° a été trouvée égale à 3,656 (M. Cahours). Le poids moléculaire du perchlorure de phosphore serait donc $p=28,88\times3,656=105,585$.

D'autre part, l'analyse montre que le perchlorure de phosphore renferme 31 de phosphore et $5\times35,5$ de chlore; la formule la plus simple que l'on puisse attribuer à ce composé est donc $PhCl^5$. Ph$=31$ et Cl$=35,5$ représentent les poids des atomes de phosphore et de chlore, poids qui ont été déterminés avec soin.

La formule $PhCl^5$ conduit à attribuer au perchlorure de phosphore le poids moléculaire 208,5; car ce poids étant égal à la somme des poids des atomes des corps simples contenus dans le composé, on a $Ph = 31$ et $Cl^5 = 35,5 \times 5 = 177,5$ $(31 + 177,5 = 208,5)$. Ce nombre 208,5 est sensiblement double du nombre 103,585 obtenu dans la détermination du poids moléculaire; il résulte de là que si $D = 3,656$ est réellement la densité du perchlorure de phosphore, le poids P de la molécule de ce composé est $P = 2p = 208,5$. Or le poids P correspond à 2 volumes, l'atome d'hydrogène occupant 1 volume; la molécule de perchlorure de phosphore ayant pour poids $P = 208,5$ occupe donc 4 volumes. Il y aurait donc anomalie; mais M. Wurtz a démontré que $D = 3,656$ n'est pas la densité vraie du perchlorure de phosphore. Sous l'influence de la chaleur, cette combinaison se décompose en un mélange de trichlorure de phosphore et de chlore. La dissociation serait complète à partir de 300°; pour empêcher cette dissociation, M. Wurtz faisait diffuser la vapeur du perchlorure de phosphore soit dans une atmosphère de protochlorure, soit dans une atmosphère de chlore. La vapeur de perchlorure se trouvant, dès lors, dans un milieu saturé de l'un ou de l'autre de ses produits de dissociation, celle-ci se trouve empêchée ou retardée, le produit étant devenu plus stable. On a constaté que dans ce cas la densité du perchlorure de phosphore était sensiblement égale à la densité théorique 7,24, déduite de la relation $p = 28,88 \times D$ dans laquelle $p = 208,5$.

Le calomel présente une anomalie semblable. D'après sa densité de vapeur on devrait lui assigner le poids moléculaire 235,5 et la formule $HgCl$. Mais, d'après des considérations chimiques, la formule Hg^2Cl^2 paraît plus probable; elle correspond à l'oxyde mercureux Hg^2O. Dès lors, il faut admettre que la vapeur de calomel est dissociée à la haute température où l'on prend sa densité, et les réactions chimiques du calomel rendent cette dissociation très probable. On sait, en effet, avec quelle facilité ce composé se dédouble en présence des chlorures ou iodures alcalins en chlorure mercurique $HgCl^2$ et en mercure Hg, décomposition dont la formule Hg^2Cl^2 rend compte $(Hg^2Cl^2 = HgCl^2 + Hg)$. Le fait de la dissociation de la vapeur du calomel ou chlorure mercureux en chlorure mercurique et en mercure métallique a été démontré par MM. Erlenmeyer et Le Bel. Au contact d'un tube de platine traversé par un courant d'eau froide cette vapeur laisse déposer du mercure métallique sur le tube.

La détermination des densités de vapeur d'un certain nombre d'autres composés complexes conduit à ce résultat que la formule la plus simple correspond à quatre volumes de vapeur, l'atome d'hydrogène occupant un volume. Tels sont : le chlorhydrate d'ammoniaque, le cyanhydrate d'ammoniaque, l'acide sulfurique monohydraté, l'hydrate de chloral, l'iodhydrate d'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque, le bromhydrate d'amylène, etc.

Un grand nombre de chimistes admettent que les vapeurs des composés précédents sont dissociées aux températures auxquelles on les élève pour prendre leurs densités. Dans ces conditions, il est évident que les densités déterminées pour ces températures ne se rapportent pas aux combinaisons elles-mêmes, mais au mélange de leurs produits de décomposition.

Nous n'insisterons pas davantage sur cette question; le lecteur trouvera des ren-

seignements plus complets dans les études sur les équilibres chimiques publiées par M. Lemoine dans le tome premier de l'*Encyclopédie chimique*.

Loi de Dulong et Petit; — la détermination des poids atomiques des corps simples au moyen des poids moléculaires ne s'applique qu'aux corps gazeux ou à ceux qu'on peut réduire en vapeurs dans des conditions convenables. Les métaux fournissant peu de dérivés volatils, leurs poids atomiques ne peuvent être déduits de leurs combinaisons gazeuses. On a alors recours à la loi de Dulong et Petit.

Ces expérimentateurs ont reconnu que, si l'on multiplie les chiffres qui expriment les chaleurs spécifiques des corps simples à l'état solide par ceux qui représentent leurs poids atomiques, on obtient un produit sensiblement constant.

Désignons par A le poids atomique d'un corps simple, C la chaleur spécifique de ce corps à l'état solide, on a $AC = B$, B étant une quantité constante. C est la chaleur spécifique du corps, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° la température d'un kilogramme du corps; pour amener de 0° à 1° la température d'un poids du corps égal à A, il faut une quantité de chaleur constante égale à AC. Il résulte de là que les atomes de tous les corps simples possèdent la même chaleur spécifique.

La loi de Dulong et Petit ne peut être considérée que comme une relation approximative; la chaleur spécifique d'un corps varie en effet avec son état physique et avec la température, le produit AC varie donc pour le même corps suivant les conditions où on le considère. Mais les variations de ce produit sont peu considérables.

Quoi qu'il en soit, la loi de Dulong et Petit peut rendre des services en chimie, quand il s'agit de choisir, pour le poids atomique d'un corps, entre plusieurs nombres multiples les uns des autres.

Ainsi proposons-nous de déterminer le poids atomique du potassium. L'analyse du chlorure de potassium montre que 74,5 de ce composé renferment 39 de potassium et 35,5 ou un atome de chlore.

Il s'agit de voir si le poids atomique du potassium est égal à $\frac{39}{m}$ ou à $n \times 39$. Dans le premier cas, en désignant par K le poids atomique du métal, la formule du chlorure de potassium serait K^mCl, dans le second cas elle serait KCl^n. Pour résoudre la question, on remarque que la chaleur spécifique du potassium est 0,1655; en désignant par x le poids atomique du métal, la loi de Dulong et Petit fournit la relation $x \times 0,1655 = B$; B étant égal à 6,5. On trouve ainsi $x = 39,1$. Le chlorure de potassium aura donc pour formule KCl, K étant égal à 39 et Cl à 35,5.

Il importe de remarquer que le nombre $B = 6,5$ est seulement une moyenne; aussi la loi de Dulong et Petit ne fournit pas le vrai poids atomique, mais elle permet seulement de déterminer approximativement le nombre que l'on recherche.

Cherchons encore les poids atomiques du mercure et du plomb. Pour le mercure, on peut hésiter entre 200 et 400; il faut prendre 200, car c'est celui des deux nombres qui, multiplié par la chaleur spécifique du mercure (0,0333), donne le produit le plus voisin de 6,5.

D'après l'analyse du chlorure de plomb, 139 de ce composé renferme 103,5 de

plomb et 35,5 ou un atome de chlore. Le poids de l'atome du plomb est-il $\frac{103,5}{m}$ ou $n \times 103,55$; la chaleur spécifique du plomb étant égale à 0,0314, on a : $x \times 0,0314 = 6,5$; d'où l'on déduit sensiblement $x = 207$.

Le poids atomique du plomb est donc 207; l'analyse du chlorure de plomb montrant que 103,5 de plomb sont combinés avec 35,5 de chlore, la formule du chlorure de plomb sera $PbCl^2$. Pb est égal à 207 et Cl^2 est le poids de deux atomes de Cl. Le plomb a donc une puissance de saturation double du potassium, puisqu'il se combine à deux atomes de chlore.

Le tableau suivant, publié d'après les recherches de MM. Regnault et Hermann Kopp, fournit les poids atomiques de différents corps simples, leurs chaleurs spécifiques, et les produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques, produits qu'on peut appeler chaleurs atomiques, car ils représentent les quantités de chaleur absorbées par les atomes pour s'élever d'un degré.

Noms des corps simples[1]	Chaleurs spécifiques	Poids atomiques	Produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques.
Aluminium.	0,2143	27,5	5,87
Antimoine	0,0523	122	6,4
Argent.	0,0570	108	6,16
Arsenic (cristallisé). . .	0,0830	75	6,2
Bismuth	0,0305	210	6,41
Bore { amorphe.	10,9	0,254	2,77
Bore { cristallisé	10,9	0,230	2,51
Brome (entre-78 et-20°).	80	0,0843	6,74
Carbone { graphite . . .	12	0,202	2,42
Carbone { diamant. . . .	12	0,1469	1,76
Cadmium	112	0,0567	6,35
Cobalt.	58,8	0,1067	6,27
Cuivre.	63,4	0,0952	6,04
Étain.	118	0,0548	6,46
Fer.	56	0,1138	6,37
Iode.	127	0,0541	6,87
Iridium.	198	0,0326	6,46
Lithium.	7	0,9408	6,59
Magnésium.	24	0,2499	6,00
Manganèse.	55	0,1217	6,69
Mercure (entre-78° et-40°)	200	0,0319	6,38
Molybdène.	96	0,0722	6,93
Nickel.	58,8	0,1092	6,42
Or.	197	0,0324	6,38
Osmium.	199,2	0,0311	6,20
Palladium.	106,6	0,0593	6,32

1. Ce tableau est emprunté au *Dictionnaire de chimie* de M. Würtz, t. I, p. 461.

Noms des corps simples	Chaleurs spécifiques	Poids atomiques	Produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques.
Phosphore ordinaire (entre 13° et 36°).	31	0,202	6,26
Phosphore amorphe (entre 15° et 98°).	31	0,202	6,26
Platine.	197,4	0,0324	6,40
Potassium.	39,1	0,1655	6,47
Rhodium.	104,4	0,0580	6,06
Soufre orthoromb. (entre 14° et 99°).	32	0,1776	5,68
Soufre orthoromb. (entre 17° et 45°).	32	0,1776	5,68
Sélénium cristallisé. . .	79	0,0762	6,05
Silicium graphitoïde . .	28	0,181	5,07
— cristallisé. . .	28	0,165	4,62
Sodium (entre-34° et 7°).	23	0,2934	6,75
Tellure.	128	0,0474	6,07
Thallium.	204	0,0336	6,85
Tungstène.	184	0,0334	6,15
Zinc	65,2	0,0956	6,23

On voit d'après ce tableau que les nombres de la dernière colonne ne sont pas rigoureusement égaux, ils oscillent entre 5,5 et 6,9 ; la moyenne est environ 6,4. La loi de Dulong et Petit est donc vérifiée d'une manière approximative. Cependant les chaleurs atomiques du carbone, du bore, du silicium sont très différentes de 6,4. Ces trois corps feraient donc très notablement exception à la loi des chaleurs spécifiques. Il résulte de travaux de M. Weber que la chaleur spécifique de ces corps croît avec la température et devient constante à des températures élevées ; ces résultats sont inscrits dans le tableau suivant :

	Chaleur spécifique.	Température.
Bore cristallisé.	0,1915	— 39°,6
	0,2382	+ 26°,1
	0,2737	+ 76°,7
	0,3069	+ 125°,8
	0,3663	+ 233°,2
Diamant.	0,0635	— 50°,5
	0,1128	+ 10°,7
	0,1532	+ 58°
	0,2218	+ 140°
	0,4408	+ 806°,5
	0,4589	+ 985
Graphite.	0,1138	— 50°,2
	0,2542	+ 138°,5
	0,4670	+ 977°,9

	Chaleur spécifique.	Température.
Silicium cristallisé. . . .	0,1360	— 39°,8
	0,1964	+ 128°,7
	0,2029	+ 232°,4

En multipliant les chaleurs spécifiques obtenues à ces hautes températures par les poids atomiques du carbone et du silicium, on obtient des nombres qui se rapprochent de la moyenne 6,4.

	Carbone.	Silicium.
Chaleurs spécifiques.	0,467	0,203
Poids atomiques.	12	28
Chaleur atomique.	5,6	5,7

Pour le bore, M. Weber admet, sans l'avoir démontré, que sa chaleur spécifique se rapproche de 0,5 à des températures élevées; dans ces conditions, la chaleur atomique de ce corps serait égale à $0,5 \times 11 = 5,5$. (11 est le poids atomique du bore.)

Le carbone, le bore et le silicium rentrent donc dans la loi commune, grâce aux travaux de M. Weber, et l'on peut dire que la loi des chaleurs spécifiques ne présente plus d'exceptions[1].

Après avoir rappelé les deux principales méthodes qui ont servi à déterminer les poids atomiques des corps simples, il nous reste à donner le tableau de ces poids atomiques ainsi que des équivalents.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS ET DES POIDS ATOMIQUES DES CORPS SIMPLES[2].

Noms des corps.	Symboles.	Équivalents.	Poids atomiques.
Aluminium.	Al	13,75	27,5
Antimoine	Sb	120	120
Argent.	Ag	107,93	107,93
Arsenic	As	75	75
Azote	Az	14,044	14,044
Baryum	Ba	68,6	137,2
Bismuth.	Bi	210	210
Bore.	Bo	11	11
Brome.	Br	79,952	79,952
Cadmium	Cd	56	112
Calcium.	Ca	20	40
Carbone	C	6	12
Cérium	Ce	46	92
Césium	Cs	132,6	132,6
Chlore.	Cl	35,457	35,457

1. Pour l'interprétation exacte à donner à la loi de Dulong et Petit, nous renvoyons le lecteur à l'article publié par M. Moutier dans le tome I de l'*Encyclopédie chimique* (Sur quelques relations de la chimie et de la physique).
2. *Traité de chimie générale*, de M. Schützenberger, t. I, p. 254.

Noms des corps.	Symboles.	Équivalents.	Poids atomiques.
Chrome	Cr	26,2	52,4
Cobalt.	Co	29,5	59
Cuivre.	Cu	31,75	63,5
Didyme	Di	48	96
Étain	Sn	59	118
Erbium.	Er		
Fer.	Fe	28	56
Fluor.	Fl	19	19
Gallium.	Ga	34,5	69
Glucinium.	Gl	7	14
Hydrogène.	H	1	1
Indium	In	56,7	113,4
Iode.	I	126,85	126,85
Iridium.	Ir	98,6	197,2
Lanthane	La	46	92
Lithium.	Li	7	7
Magnésium	Mg	12	24
Manganèse.	Mn	27,6	55,2
Mercure.	Hg	100	200
Molybdène	Mo	48	96
Nickel	Ni	29,5	59
Niobium	Nb		94
Or	Au	197	197
Osmium	Os	100	200
Oxygène	O	8	16
Palladium	Pa	53	106
Phosphore.	Ph	31	31
Platine.	Pt	99	198
Plomb	Pb	103,46	206,92
Potassium	K	39,137	39,137
Rhodium.	Rh	52	104
Rubidium	Rb	85,4	85,4
Ruthénium.	Ru	52	104
Sélénium.	Se	37,5	79
Silicium	Si	14	28
Sodium	Na	23,043	23,043
Soufre	S	16,037	32,075
Strontium	Sr	43,75	87,5
Tantale.	Ta	68,8	137,6
Tellure.	Te	64	128
Thallium.	Tl	204	204
Thorium	Th		
Titane	Ti	25	50
Tungstène	W	92	184
Uranium	U	120	120

Noms des corps.	Symboles.	Équivalents.	Poids atomiques.
Vanadium.	V	51,3	51,3
Yttrium.			
Zinc	Zn	32,5	65
Zirconium	Zr	44,8	89,6

Remarque. — Il résulte du tableau précédent que les équivalents d'un grand nombre de corps simples se confondent avec leurs poids atomiques; tels sont l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, le potassium, l'argent, etc. Pour d'autres éléments, au contraire, l'oxygène, le soufre, le carbone, le calcium, etc., le poids atomique a une valeur double de l'équivalent. Les symboles qui représenteront les corps simples dans la notation des atomes et dans celle des équivalents auront donc les mêmes valeurs ou des valeurs différentes, suivant que les poids atomiques et les équivalents seront représentés par les mêmes nombres ou par des nombres distincts. Il est d'ailleurs facile, connaissant la formule d'une combinaison en équivalents, de déterminer celle qui la représente en notation atomique ; il suffit, pour cela, d'observer les remarques suivantes :

1° Les corps simples qui constituent le composé ont des équivalents représentés par les mêmes nombres que les poids atomiques; dans ce cas, la formule du composé est la même dans les deux notations.

2° Les poids atomiques de tous les corps simples que renferme le composé sont doubles des équivalents ; ce composé est représenté par la même formule dans la notation en équivalents et dans celle des atomes.

Ex. : Baryte BaO Strontiane CaO Magnésie MgO

3° Le composé renferme des corps simples dont les équivalents diffèrent des poids atomiques; les uns sont représentés par les mêmes nombres que ces derniers, les autres par des multiples. Pour obtenir la formule atomique de la combinaison, il suffit de doubler la formule en équivalents et de remplacer les symboles qui représentent les équivalents sous-multiples des poids atomiques par de nouveaux symboles dont les exposants soient la moitié des précédents.

Ainsi l'eau est représentée dans la notation des équivalents par la formule HO; le poids atomique de l'oxygène est double de son équivalent; pour introduire cette nouvelle valeur dans la formule de l'eau, il suffit de la doubler. Elle devient H^2O^2; on peut alors remplacer O^2 par le poids atomique O et la nouvelle formule de l'eau est H^2O. Cette formule représente comme la précédente la composition en poids de l'eau, les rapports entre les poids d'hydrogène et d'oxygène y sont encore représentés respectivement par les nombres 2 et 16 ou 1 et 8.

L'acide sulfurique SO^5,HO renferme aussi des corps tels que le soufre et l'oxygène, dont les poids atomiques sont doubles des équivalents; l'hydrogène a, au contraire, la même valeur dans les deux cas. Pour obtenir la formule atomique de l'acide sulfurique, on double sa formule en équivalents et on remplace les équivalents par les poids atomiques. Cette formule doublée devient $S^2O^8H^2$, et comme les poids atomiques du soufre et de l'oxygène sont $S = 32$, $O = 16$, en remplaçant les équivalents par ces nouveaux symboles, on obtient finalement la formule SO^4H^2.

Enfin, considérons l'acide pyrophosphorique $PhO^5,2HO = PhO^7H^2$. Si nous dou-

blons cette formule, elle devient $Ph^2O^{14}H^4$; substituons aux équivalents les poids atomiques, la formule se transforme en $Ph^2O^7H^2$.

Il nous reste maintenant à résumer les principales différences qui existent, d'après ce que nous avons exposé jusqu'ici, entre la notation en équivalents et celle des atomes; on voit que :

1° Les nombres proportionnels sont remplacés par les poids atomiques.

2° Tous les gaz renferment, sous le même volume, dans les mêmes conditions de température et de pression, le même nombre de molécules ayant toutes le même volume. Ces molécules sont constituées par la juxtaposition d'atomes de même espèce ou d'espèce différente suivant que le corps est simple ou composé; leur poids est égal à la somme des poids des atomes qu'elles renferment. Les formules atomiques des corps gazeux expriment la composition en poids de ces diverses molécules comparées à celle de l'hydrogène dont le poids est égal à 2. Le volume de la molécule d'hydrogène étant pris égal à 2, il en résulte que ce nombre représente les volumes occupés par les molécules des différents corps gazeux ou volatils.

Ainsi dire que $AzH^3 = 17$ est la formule de l'ammoniaque revient à exprimer que la molécule de ce composé pèse 17, celle de l'hydrogène ayant un poids égal à 2. Cette molécule d'ammoniaque occupe le même volume 2 que celle de l'hydrogène, mais elle est constituée différemment, elle renferme un atome d'azote et trois atomes d'hydrogène, tandis que la molécule de ce dernier gaz n'est formée que par la juxtaposition de deux atomes de même espèce.

Dans la notation en équivalents, les symboles des corps simples représentent les rapports en poids suivant lesquelles les corps se combinent; les nombres proportionnels adoptés pour les corps gazeux ou volatils ne correspondent pas, comme les poids atomiques, à des poids de volumes égaux, ces volumes sont, suivant les cas, représentés par un ou par deux. Ainsi les équivalents de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, etc., correspondent à deux volumes, tandis que ceux de l'oxygène, du soufre, n'en représentent qu'un seul. Les formules de l'eau HO, de l'hydrogène sulfuré HS, de l'acide sulfureux SO^2, expriment deux volumes; les formules de l'ammoniaque AzH^3, de l'acide chlorhydrique HCl, de l'hydrogène phosphoré, en représentent quatre. On a vu que, dans la notation atomique, les formules des corps gazeux ou volatils ne présentaient pas ces variations; elles représentent toujours les poids des molécules, c'est-à-dire les poids de deux volumes.

La notation présente encore une notable différence avec celle des équivalents en ce qu'elle considère l'atomicité des éléments, c'est-à-dire la capacité de saturation des atomes ou leur valeur dans les combinaisons. Nous allons examiner cette notion nouvelle dans le chapitre suivant.

ATOMICITÉ.

I

Les atomes des divers corps n'ont pas la même valeur de combinaison par rapport à l'hydrogène; ainsi, tandis que la molécule d'acide chlorhydrique est formée par l'union de 1 atome de chlore avec 1 atome d'hydrogène, celle de la vapeur d'eau renferme 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène, celle de l'ammoniaque 1 atome d'azote et 3 atomes d'hydrogène.

Ces corps simples, chlore, oxygène, azote, possèdent donc, vis-à-vis de l'hydrogène, une puissance de combinaison différente, appelée atomicité, et cette différence d'atomicité s'exprime en disant que ces corps sont monovalents, bivalents, trivalents ou tétravalents, suivant que leurs atomes se combinent avec 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène[1].

Le chlore, le brome, l'iode, sont des corps monovalents; les molécules des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, renferment, en effet, 1 atome d'hydrogène combiné avec 1 atome de ces éléments. La molécule de l'hydrogène étant représentée par H-H, les molécules de ces acides sont H-Cl, H-Br, H-I; elles peuvent être considérées soit comme résultant de la combinaison d'un atome d'hydrogène avec un atome de chlore, brome, iode, soit comme dérivant de la molécule H-H par la substitution d'un atome de ces éléments à l'atome d'hydrogène. Il y a donc corrélation entre la capacité de combinaison des atomes des corps simples et leur valeur de substitution. Dire que le chlore est monovalent, revient à exprimer qu'un atome de chlore peut se combiner avec un atome d'hydrogène ou se substituer à un atome de cet élément.

L'oxygène, au contraire, est divalent; c'est-à-dire que sa capacité de combinaison pour l'hydrogène est représentée par 2, celle du chlore étant égale à un, ou encore qu'un atome d'oxygène peut remplacer 2 atomes d'hydrogène dans les différentes combinaisons. Ainsi, dans la molécule de la vapeur d'eau H^2O, 2 atomes d'hydrogène sont unis à un atome d'oxygène ou tiennent la place d'un atome de ce corps dans la molécule O-O.

De même, la molécule d'azote est diatomique et a pour symbole Az-Az; celle de l'ammoniaque est $Az\text{-}H^3$. 4 atomes d'hydrogène se substituent donc à un atome de ce corps simple; l'azote est dit trivalent.

Le carbone est tétravalent, car si l'on fait l'analyse des différents carbures d'hydrogène et si l'on dresse une liste de tous ces composés, on voit que, C représentant le poids atomique du carbone, le plus grand nombre d'atomes d'hydrogène qui se combinent à cet atome C est égal à 4; le composé correspondant est le gaz des marais, dont la formule est CH^4.

Pour déterminer l'atomicité des corps simples par rapport à l'hydrogène, il suffit donc de dresser une table de leurs composés hydrogénés et de chercher le plus grand nombre d'atomes d'hydrogène combinés avec un atome de ces corps simples. Mais ce procédé n'est pas applicable pour les corps qui ne se combinent pas avec l'hydrogène; dans ce cas l'atomicité se déduit des composés qu'ils forment avec le chlore, le brome, ou avec tout autre élément monovalent. Connaissant les poids atomiques de ces corps simples, on cherche le plus grand nombre d'atomes de corps monovalents qu'ils peuvent fixer; ce nombre représente leur atomicité ou leur capacité de combinaison.

1. Ces corps sont souvent appelés monoatomiques, diatomiques, triatomiques, tétratomiques. Mais ces termes présentent un inconvénient, car ils donnent lieu à une confusion.

On appelle corps monoatomiques les corps simples dont les molécules renferment un atome, tels sont le mercure et le cadmium.

L'oxygène, l'hydrogène, le chlore, etc., sont dits diatomiques, parce que leur molécules sont constituées par la combinaison de deux atomes.

Les molécules du phosphore et de l'arsenic renfermant quatre atomes, ces corps sont dits tétratomiques.

Ainsi le bore ne se combine pas avec l'hydrogène, mais il forme avec le chlore un composé $BoCl^3$, dans lequel 3 atomes de chlore sont unis à 1 atome de bore; ce dernier corps est donc trivalent.

On a vu précédemment que les atomes de potassium et de plomb se combinaient respectivement avec 1 et 2 atomes de chlore en donnant des composés représentés par les formules KCl et $PbCl^2$; il en résulte que l'atome de potassium est monovalent et celui du plomb divalent. L'atomicité de l'argent se déterminerait de même en cherchant le nombre d'atomes de chlore auquel peut se combiner un atome d'argent; l'expérience montre que ce métal est monovalent, c'est-à-dire qu'il ne peut s'unir qu'avec un atome de chlore, brome, etc.

Pour représenter les valences des atomes, on se sert souvent de traits d'attache ou de liaisons; ainsi les atomes monovalents sont représentés par le symbole R — (R étant un atome monovalent quelconque). Le corps R ne peut fixer qu'un seul atome R' d'un corps monovalent en donnant la combinaison R-R'; ce dernier composé est dit saturé, parce qu'il n'est plus capable de s'unir directement aux autres éléments et ne peut plus éprouver de la part de ces derniers que des phénomènes de substitution.

Considérons, par exemple, l'atome d'hydrogène H; cet atome ne peut exister à l'état libre; on a vu, en effet, que la molécule d'hydrogène, c'est-à-dire la plus petite quantité de ce corps qui puisse exister à l'état libre, renfermait 2 atomes et était représentée par le symbole H-H. Ces 2 atomes, combinés l'un à l'autre, ont épuisé, par le fait de cette union, toute leur capacité de combinaison; le corps H-H est donc saturé et ne peut plus se modifier que par une voie de substitution. Ainsi l'atome d'hydrogène pourra être remplacé par un atome monovalent, chlore, brome ou iode, en donnant naissance aux composés saturés H-Cl, H-Br, H-I.

Dans ces nouvelles combinaisons, la substitution des atomes de potassium, de sodium, d'argent à l'atome d'hydrogène fournit des chlorures, des bromures, des iodures de ces métaux (chlorure de potassium KCl, chlorure de sodium NaCl, chlorure d'argent AgCl, etc.).

Les atomes divalents sont représentés par le symbole —A—; ces deux liaisons indiquent que la capacité de saturation de l'atome A est représentée par 2, celle de l'hydrogène ou du chlore étant un. L'atome A pourra donc fixer 2 atomes de corps monovalents ou un atome d'un corps divalent, en formant des composés saturés, c'est-à-dire des composés qui ne pourront plus être modifiés que par voie de substitution.

Par exemple, l'atome d'oxygène est divalent, son symbole est O= ou —O—. Cet atome ne peut exister à l'état libre, puisque la molécule O=O de l'oxygène est constituée par l'union de 2 atomes; dans le corps saturé O=O, un atome pourra être remplacé par un corps divalent ou par 2 corps monovalents.

Exemples :

Oxygène O=O	Eau H—O—H
Baryte Ba=O	Potasse hydratée K—O—H
Strontiane Sr=O	Potasse anhydre K—O—K
Chaux Ca=O	Oxyde d'argent Ag—O—Ag
Magnésie Mg=O	Acide hypochloreux Cl—O—H

Les corps trivalents tels que l'azote, le phosphore, etc., les éléments quadrivalents, tels que le carbone et le silicium, sont représentés respectivement par les symboles :

$$\begin{array}{c} | \\ Az- \\ | \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ Ph- \\ | \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} \qquad \begin{array}{c} | \\ -Si- \\ | \end{array}$$

Il en résulte que l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, le gaz des marais et l'hydrogène silicié ont pour formules :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ Az-H \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ Ph-H \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-Si-H \\ | \\ H \end{array}$$

On verra plus loin de nombreuses applications de ce mode de représentation des formules des combinaisons chimiques.

II

Non seulement les atomes des corps simples possèdent des capacités différentes de saturation, mais encore des radicaux ou groupements incomplets jouissent de la même propriété ; de même qu'il existe des atomes monovalents, divalents, etc., il y a aussi des radicaux monovalents, divalents, etc. Ces radicaux, suivant leur valence, peuvent tenir la place d'atomes de corps simples dans les divers composés.

Dans l'eau H^2O, les 2 atomes d'hydrogène ne peuvent pas être unis l'un à l'autre, car ils n'auraient plus de puissance de combinaison ; ils sont donc réunis dans la même molécule par l'intermédiaire de l'oxygène auquel ils sont l'un et l'autre combinés ; la formule H—O—H représente ce mode d'union. Ce composé H—O—H est saturé ; enlevons-lui un atome d'hydrogène, il reste le groupement incomplet —O—H. Ce radical dit oxhydrile possède une capacité de saturation égale à l'unité ; une des valences de l'oxygène est devenue libre et l'atome d'oxygène, déjà combiné avec un atome d'hydrogène, peut encore fixer un radical monovalent pour donner le composé saturé R—O—H. R peut représenter l'atome d'un corps simple monovalent ou un radical monovalent.

Exemple : Acide hypochloreux Cl — O — H
Hydrate de potasse K — O — H
Alcool méthylique CH^3 — O — H

L'oxhydrile —O—H étant monovalent peut se combiner avec lui-même et donner naissance au composé saturé H — O — O — H. Cette combinaison représente l'eau oxygénée ; les 2 atomes d'hydrogène sont fixés chacun à un atome d'oxygène et les atomes de ce dernier corps en se rivant, pour ainsi dire, à eux-mêmes, ont épuisé leur capacité de saturation. Les atomes d'un même corps peuvent donc se souder les uns aux autres, et c'est ainsi que l'on explique la constitution des bioxydes de baryum et de strontium :

$$BaO^2 = Ba\left\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}\right. \qquad SrO^2 = Sr\left\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}\right.$$

Dans chacun de ces composés, les atomes d'oxygène, de baryum, de strontium sont liés par l'échange d'une unité de saturation.

Il serait facile de multiplier les exemples tirés de la chimie minérale dans lesquels les atomes d'un même corps se soudent l'un à l'autre dans un même composé. Mais ce fait est surtout remarquable en chimie organique. Les atomes de carbone possèdent, en effet, à un plus haut degré que les atomes de tout autre élément, la tendance à se réunir entre eux sous forme de chaîne ou d'anneau, et c'est grâce à cette propriété que les combinaisons du carbone sont si nombreuses. Ce fait apparaît avec netteté dans la série des hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2}; ces composés dérivent du gaz des marais CH^4 par l'échange d'une unité de saturation entre les atomes de carbone. Ainsi le carbure C^2H^6 a pour formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} = H-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H$$

Dans cette combinaison, les quatre valences du carbone sont saturées, trois par l'hydrogène, la quatrième par l'autre valence de carbone restée libre. Cette formule est justifiée par le mode de formation de cet hydrocarbure. On le prépare, en effet, en traitant par le sodium l'iodure de méthyle CH^3I, la réaction est la suivante :

$$CH^3I + CH^3I + 2Na = 2NaI + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Chaque molécule d'iodure de méthyle cède au sodium un atome d'iode, et les deux résidus CH^3 monovalents se soudent par les valences de carbone devenu libre.

Si l'on fait réagir de même le sodium sur l'iodure d'éthyle mélangé avec de l'iodure de méthyle, on obtient de l'iodure de sodium et l'hydrocarbure saturé C^3H^8. La réaction est exprimée par la formule :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{H-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-I} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{I-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H} + \begin{matrix} Na \\ | \\ Na \end{matrix} = 2NaI + \underset{\text{Iodure de propyle.}}{H-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H}$$

La réaction du sodium sur les iodures de méthyle et de propyle fournirait de même l'hydrure de butyle ayant pour formule de constitution :

$$C^4H^{10} = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix} = H-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H.$$

Ces divers exemples montrent nettement la loi suivant laquelle les hydrocarbures saturés normaux se déduisent les uns des autres ; dans ces différents composés, les atomes de carbone sont réunis les uns aux autres et constituent une sorte de chaîne dont ces atomes formeraient les anneaux. Connaissant les formules de constitution

des hydrocarbures, il est facile d'en déduire celle des alcools correspondants ; il suffit pour cela de substituer l'oxhydrile OH à un atome d'hydrogène dans un groupement CH^3. Le radical CH^2-OH, ainsi obtenu, est caractéristique pour les alcools primaires ; cette substitution fournit les composés suivants :

Alcool méthylique.	Alcool vinique.	Alcool propylique.	Alcool butylique.	Alcool amylique.
CH^3-OH	CH^3 | CH^2-OH	CH^3 | CH^2 | CH^2-OH	CH^3 | CH^2 | CH^2 | CH^2-OH	CH^3 | CH^2 | CH^2 | CH^2 | CH^2-OH

Au lieu de remplacer l'atome d'hydrogène H par l'oxhydrique OH dans le groupement CH^3, on aurait pu effectuer cette substitution dans le radical CH^2.

Les composés ainsi obtenus sont isomères des alcools primaires, mais ils n'en possèdent pas les mêmes propriétés chimiques ; ils sont appelés alcools secondaires. Leur formule de constitution rend compte de cette isomérie et des transformations que pourront subir ces nouveaux composés sous l'action des divers réactifs.

Alcool isopropylique.	Alcool isobutylique.
CH^3 | $CH-OH$ | CH^3	CH^3 | $CH-OH$ | CH^2 | CH^3

La substitution de deux oxhydriles OH aux atomes d'hydrogène dans les groupements CH^3 fournit de nouveaux composés renfermant deux fois le groupement CH^2-OH. Ce dernier groupement caractérisant les alcools primaires, les combinaisons obtenues que l'on appelle des glycols ou alcools diatomiques posséderont eux fois les propriétés de ces derniers corps, c'est-à-dire qu'ils pourront donner deux aldéhydes, deux acides, deux amines, etc. Ces différences de propriétés sont mises en évidence par les formules de constitution de ces glycols.

Alcool vinique.	Glycol éthylique.	Alcool propylique.	Glycol propylique.
CH^3 | CH^2-OH	CH^2-OH | CH^2-OH	CH^3 | CH^2 | CH^2-OH	CH^2-OH | CH^2 | CH^2-OH

Dans les divers exemples qui viennent d'être cités, on voit que les différentes fonctions chimiques sont caractérisées par des groupements atomiques déterminés : CH^2—OH pour les alcools primaires, CH-OH pour les alcools secondaires, etc. Ce fait est constant en chimie organique ; ainsi les amines dérivent des alcools par la substitution du radical monovalent AzH^2 à l'oxhydrile OH dans le groupement CH^2-OH, leurs formules de constitution renferment donc le groupement CH^2-AzH^2 qui leur

est particulier ; les acides sont caractérisés par le radical CO—OH, obtenu en remplaçant dans CH^2 — OH deux atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène ; la substitution de AzH^2 à l'oxhydrile OH dans le groupement CO-OH fournit le radical CO-AzH^2 qui est particulier aux amides, etc.

$CH^2 - OH$	$CH^2 - AzH^2$	$CO - OH$	$CO - AzH^2$
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
Alcool propylique.	Propylamine.	Acide propionique.	Propionamide.

La notation atomique présente de grands avantages au point de vue mnémonique, car elle permet de se rappeler avec facilité les formules des corps qui peuvent dériver d'un même composé ; ainsi, étant donnée la formule développée d'un hydrocarbure, on peut prévoir le nombre possible des isomères de ce corps, les alcools, acides, amides, amines, etc., qui pourront en résulter. Malheureusement ces formules de constitution sont très complexes quand la molécule dont il s'agit de représenter le groupement atomique renferme un grand nombre d'atomes. Afin de mieux montrer le mécanisme par lequel on fait dériver les composés les uns des autres, nous donnerons le tableau suivant représentant les principales combinaisons qui résultent de l'hydrure d'éthyle (C^2H^6).

CH_3	CH^3	CH^3	CH^3
CH^3	$CH^2 - OH$	$O = C - H$	$CO - OH$
Hydrure d'éthyle.	Alcool éthylique.	Aldéhyde éthylique.	Acide acétique.

CH^3	CH^3
$CH^2 - AzH^2$	$CO - AzH^2$
Éthylamine.	Acétamide.

$CH^2 - OH$	$CH^2 - AzH^2$	$CH^2 - OH$	$O = C - H$	$CO - OH$
$CH^2 - OH$	$CH^2 - OH$	$CO - OH$	$CO - OH$	$CO - OH$
Glycol.	Oxyéthylène-amine.	Acide glycolique.	Acide glyoxylique.	Acide oxalique.
(Alcool diatomique)	(Amine et alcool)	(Acide et alcool)	(Acide et aldéhyde)	

$CH^2 - AzH^2$	$CH^2 - AzH^2$	$O = C - H$	$CO - AzH^2$
$CH^2 - AzH^2$	$CO - OH$	$O = C - H$	$CO - AzH^2$
Éthylène-diamine.	Glycocolle (amine et acide.)	Glyoxal.	Oxamide.

III

L'atomicité, c'est-à-dire la capacité de saturation des atomes, n'est pas absolue ; elle varie pour un seul et même corps dans les combinaisons diverses qu'il peut former avec d'autres éléments, suivant la nature de ces derniers, et peut même prendre diverses valeurs dans les composés qu'il forme avec un même corps simple. Ainsi l'atome de phosphore est fixé à trois atomes d'hydrogène dans le composé PhH^3,

mais il ne faudrait pas en conclure qu'il se comporte toujours comme trivalent. Avec le chlore il forme deux composés $PhCl^3$ et $PhCl^5$, il peut donc présenter deux atomicités différentes vis-à-vis du chlore. On connaît un grand nombre de combinaisons où le phosphore est pentavalent, telles sont PhH^4Br, PhH^4I, $Ph(C^2H^5)^4I$, $PhO(OH)^3$, $PhO\,Cl^3$, etc.

L'arsenic présente une propriété analogue; il est trivalent par rapport à l'hydrogène et au chlore (il ne forme, en effet, avec ce dernier élément qu'un seul composé $AsCl^3$), mais il est pentavalent dans un grand nombre de composés : $AsO\,(OH)^3$, $As(CH^3)^4Cl$, $As(CH^3)^2Cl^3$, etc.

Dans la même famille, l'azote présente encore une particularité plus remarquable; il peut être divalent, trivalent, tétravalent ou pentavalent. Ainsi il est divalent dans le bioxyde d'azote $Az{=}O$, trivalent dans l'ammoniaque $Az{\equiv}H^3$, tétravalent dans l'acide hypoazotique AzO^2, pentavalent dans l'acide azotique $AzO^2(OH)$ ou

$$\begin{array}{c}O\\ \|\\ Az-OH\\ \|\\ O\end{array}$$

Dans la famille du chlore, nous trouvons de même ces variations d'atomicité pour un même corps. Le chlore est saturé par un atome d'hydrogène dans l'acide chlorhydrique, mais il est pentavalent dans l'acide chlorique $ClO^2(OH)$, septavalent dans l'acide perchlorique $ClO^3(OH)$. L'atome d'iode, qui est saturé par un atome d'hydrogène, peut fixer trois atomes de chlore en donnant le composé ICl^3; ces trois atomes de chlore peuvent être remplacés par trois groupes oxacétyles, on obtient dans ce cas la combinaison $I\,(C^2H^3O^2)^3$ dans lesquelles la trivalence de l'iode est nettement mise en évidence.

L'examen des autres familles conduirait à des résultats analogues. Ainsi le soufre, le sélénium, le tellure, sont bivalents dans leurs composés hydrogénés (H^2S, H^2Se, H^2Te); quadrivalents dans les acides anhydres SO^2, TeO^2, SeO^2; sexvalents dans les anhydrides SO^3, SeO^3, TeO^3 et dans les acides sulfurique $SO^2(OH)^2$, sélénique $SeO^2(OH)^2$, tellurique $TeO^2\,(OH)$. Les formules de constitution de l'acide sulfurique et des chlorures de sulfuryle seront donc :

$$SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\qquad SO^2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}\qquad SO^2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

Enfin le carbone est divalent dans l'oxyde de carbone CO; dans ce composé le carbone n'est pas saturé, il conserve sa puissance de combinaison et peut encore fixer soit deux éléments monovalents comme le chlore en donnant l'oxychlorure de carbone $COCl^2$, soit un élément divalent comme l'oxygène en donnant l'acide carbonique CO^2.

En résumé il n'y a rien d'absolu dans la capacité de saturation des atomes des divers corps simples; elle varie suivant la nature des éléments ou des groupes qui sont combinés avec ces différents éléments. Il importe cependant de remarquer que les changements dans la progression de l'atomicité des corps simples ont lieu le plus souvent d'après deux modes différents, tantôt suivant la série des nombres pairs, tantôt suivant la série des nombres impairs. Le tableau suivant, emprunté à la *théorie atomique* de M. Würtz, renferme à cet égard les exemples les plus frappants :

ÉLÉMENTS D'ATOMICITÉ PAIRE.

La progression des atomicités a lieu d'après les nombres pairs chez les éléments appartenant aux groupes suivants :

1° Groupe de l'oxygène.	L'oxygène est bivalent. Le soufre, le sélénium, le tellure, sont bivalents, quadrivalents, sexvalents.
2° Groupe du carbone.	Le carbone, le silicium, le titane, le zirconium, l'étain, sont quadrivalents, ou divalents et quadrivalents.
3° Groupe des métaux d'atomicité paire.	Calcium, magnésium, zinc, fer, manganèse : bivalents, quadrivalents. Chrome, molybdène, tungstène : bivalents, quadrivalents, sexvalents. Platine, palladium, etc. : bivalents, quadrivalents, sexvalents, octovalents.

ÉLÉMENTS D'ATOMICITÉ IMPAIRE.

1° Groupe de l'hydrogène.	Hydrogène, métaux alcalins, argent, or, thallium : univalents, trivalents.
2° Groupe du chlore	Chlore, brome, iode : univalents, trivalents, quintivalents, septivalents. Bore : trivalent.
3° Groupe de l'azote.	Azote, phosphore, arsenic : trivalents, quintivalents. Vanadium, antimoine, bismuth, tantale; trivalents, quintivalents.

Exceptions. — Les règles précédentes présentent des exceptions; ainsi, l'azote est bivalent dans le bioxyde d'azote AzO, tétravalent dans l'acide hypoazotique AzO^2; le chlore est tétravalent dans le peroxyde ClO^2; le manganèse est septivalent dans le permanganate de potasse MnO^3 (OK).

Pour faciliter la lecture des ouvrages écrits dans la notation atomique, nous avons cru devoir donner les formules comparées dans les deux notations d'un certain nombre de combinaisons. Le premier tableau renferme les composés des métalloïdes, le deuxième ceux des métaux et le troisième les principales combinaisons organiques. Les différents corps ont été rangés par ordre d'atomicité; nous nous sommes moins astreint à donner les formules d'un grand nombre de composés qu'à faciliter les moyens de passer de la notation en équivalents à celle des atomes.

MÉTALLOÏDES.

GROUPE DU CHLORE.

Chlore, brome, iode, fluor (univalents, trivalents, quintivalents, septivalents).

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Acide chlorhydrique.	HCl	HCl	$H-Cl$
— bromhydrique.	HBr	HBr	$H-Br$
— iodhydrique.	HI	HI	$H-I$
— fluorhydrique.	HFl	HFl	$H-Fl$
Trichlorure d'iode.	ICl^3	ICl^3	$I\begin{array}{l}/Cl\\-Cl\\\backslash Cl\end{array}$
Acide hypochloreux anhydre . .	ClO	Cl^2O	$Cl-O-Cl$
— hypochloreux.	ClO,HO	ClOH	$Cl-O-Cl$
— chlorique.	ClO^5,HO	ClO^3H	$\begin{array}{l}O\\O\end{array}\!\!>Cl-OH$
— perchlorique	ClO^7,HO	ClO^4H	$\begin{array}{l}O\\O\end{array}\!\!>Cl\!\!<\begin{array}{l}O\\OH\end{array}$
— iodique.	IO^5,HO	IO^3H	$\begin{array}{l}O\\O\end{array}\!\!>I-OH$

GROUPE DE L'OXYGÈNE.

Oxygène divalent, soufre, sélénium, tellure : divalents, tétravalents, sexavalents.

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Eau.	HO	H^2O	$H-O-H$
Eau oxygénée.	HO^2	H^2O^2	$HO-OH$
Acide sulfhydrique	HS	H^2S	$H-S-H$
— sélénhydrique	HSe	H^2Se	$H-Se-H$
— tellurhydrique	HTe	H^2Te	$H-Te-H$
Bisulfure d'hydrogène.	HS^2	H^2S^2	$HS-SH$
Acide hydrosulfureux	S^2O^3H,HO	SO^2H^2	$S^{IV}O\!\!<\begin{array}{l}H\\OH\end{array}$
Hydrosulfite de soude	S^2O^3H,NaO	SO^2HNa	$S\ O\!\!<\begin{array}{l}H\\ONa\end{array}$
Hyposulfite de soude.	NaO,S^2O^2	$S^2O^3Na^2$	$O=S\!\!<\begin{array}{l}SNa\\ONa\end{array}$
Acide sulfureux anhydre. . . .	SO^2	SO^2	$S^{IV}O^2$
Sulfite de soude.	NaO,SO^2	SO^3Na^2	$O=S\!\!<\begin{array}{l}ONa\\ONa\end{array}$
Acide sulfurique anhydre . . .	SO^3	SO^3	$S\ O^3$

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Acide monohydraté	SO^3HO	SO^4H^2	$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\gg S\!\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix} = SO^2\!\begin{matrix}/OH\\ \backslash OH\end{matrix}$
— — de Nordhausen	$2SO^3,HO$	$S^2O^7H^2$	SO^2-OH / O / SO^2-OH
Chlorure de sulfuryle	SO^2Cl	SO^2Cl^2	$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\gg S\!\begin{matrix}/Cl\\ \backslash Cl\end{matrix} = SO^2\!\begin{matrix}/Cl\\ \backslash Cl\end{matrix}$
Acide chlorosulfurique	S^2O^5Cl,OH	SO^3ClH	$SO^2\!\begin{matrix}/Cl\\ \backslash OH\end{matrix}$

GROUPE DE L'AZOTE.

Azote, phosphore, arsenic, antimoine, bismuth (trivalents, pentavalents).

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Ammoniaque	AzH^3	AzH^3	$Az\!\begin{matrix}/H\\ -H\\ \backslash H\end{matrix}$
Protoxyde d'azote	AzO	Az^2O	$\begin{matrix}Az\\ \Vert\\ Az\end{matrix}\!\!>O$
Bioxyde d'azote	AzO^2	AzO	$Az=O$ (Az divalent)
Acide azoteux anhydre	AzO^3	Az^2O^3	AzO / O / AzO
— azoteux	AzO^3,HO	AzO^2H	$AzO-OH$
— hypoazotique	AzO^4	AzO^2 ou Az^2O^4	$Az^{IV}O^2$
— azotique anhydre	AzO^5	Az^2O^5	AzO^2 / O / AzO^2
— azotique monohydraté	AzO^5,HO	AzO^3H	AzO^2-OH
Hydrogène phosphoré gazeux	PhH^3	PhH^3	$Ph\!\begin{matrix}/H\\ -H\\ \backslash H\end{matrix}$
Protochlorure de phosphore	$PhCl^3$	$PhCl^3$	$Ph\!\begin{matrix}/Cl\\ -Cl\\ \backslash Cl\end{matrix}$
Perchlorure de phosphore	$PhCl^5$	$PhCl^5$	$Ph^{v}-Cl^5$
Oxychlorure de phosphore	$PhCl^3O^2$	$PhCl^3O$	$Ph\!\begin{matrix}/\!/O\\ -Cl\\ -Cl\\ \backslash Cl\end{matrix}$
Acide hypophosphoreux	$PhO,3HO$	PhO^2H^3	$O=Ph\!\begin{matrix}/H\\ -H\\ \backslash OH\end{matrix}$

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Acide phosphoreux.	$PhO^3,3HO$	PhO^3H^3	$O = Ph \begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases}$
— phosphorique anhydre . .	PhO^5	Ph^2O^5	$PhO^2 - O - PhO^2$
— orthophosphorique. . . .	$PhO^5,3HO$	PhO^4H^3	$Ph \begin{cases} = O \\ \equiv (OH)^3 \end{cases}$
— pyrophosphorique	$PhO^5,2HO$	$Ph^2O^7H^4$	$PhO(OH)^2 - O - PhO(OH)^2$
— métaphosphorique. . . .	PhO^5,HO	PhO^3H	$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \gg Ph - OH$
Hydrogène arsénié	AsH^3	AsH^3	$As \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$
Acide arsénieux anhydre . . .	AsO^3	As^2O^3	$As = O - O - As = O$
Acide arsénique	$AsO^5,3HO$	AsO^4H^3	$O = As(OH)^3$
Oxyde d'antimoine.	SbO^3	Sb^2O^3	$SbO - O - SbO$
Acide antimonique hydraté. .	SbO^5,HO	SbO^3H	$O = Sb \begin{cases} = O \\ OH \end{cases}$
Acide méta-antimonique . . .	$SbO^5,2HO$	$Sb^2O^7H^4$	$SbO(OH)^2 - O - SbO(OH)^2$
Sulfure d'antimoine	SbS^3	Sb^2S^3	$SbS - S - SbS$
Oxyde de bismuth	BiO^3	Bi^2O^3	$BiO - O - BiO$
Acide bismuthique.	BiO^5,HO	BiO^3H	$O = Bi \begin{cases} = O \\ OH \end{cases}$
	Bore (trivalent).		
Chlorure de bore.	$BoCl^3$	$BoCl^3$	$Bo \begin{cases} Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases}$

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Acide borique	BoO^3	Bo^2O^3	Bo=O, | O, | Bo=O
Sulfure de bore	BoS^3	Bo^2S^3	Bo=S, | S, | Bo=S

GROUPE DU CARBONE.

Carbone, silicium, tétravalents.

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Chlorure de silicium	Si^2Cl^4	$SiCl^4$	Cl—Si(—Cl)(Cl)—Cl
Chloroforme silicié	Si^2HCl^3	$SiCl^3H$	$SiCl^3H$
Acide silicique	SiO^2	SiO^2	O=Si=O
Sulfure de silicium	SiS^2	SiS^2	S=Si=S
Acide carbonique	CO^2	CO^2	O=C=O
Sulfure de carbone	CS^2	CS^2	S=C=S

MÉTAUX (monovalents).

Potassium, sodium, rubidium, césium, thallium, lithium, ammonium, argent.

Formule générale des	oxydes	RO (R^2O)
—	hydrates	RO,HO (ROH)
—	chlorures	RCl (RCl)
—	azotates	AzO^5,RO (AzO^2—OR)
—	sulfates	SO^3,RO (SO^4R^2)
—	carbonates	CO^2,RO (CO^3R^2)

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Potasse	KO	K^2O	K—O—K
Hydrate de soude	NaO,HO	NaOH	Na—O—H
Chlorure d'argent	AgCl	AgCl	Ag—Cl
Sulfate de potasse	SO^3,KO	SO^4K^2	$SO^2<^{OK}_{OK}$
Azotate d'ammoniaque	AzO^5, AzH^4O	AzO^3 (AzH^4O)	$^{O}_{O}\gg$Az — $OAzH^4$

MÉTAUX DIVALENTS.

1er Groupe. — Baryum, strontium, calcium.
2e — — Magnésium, zinc, cadmium.
3e — — Plomb (tétravalent dans certaines combinaisons).
4e — — Cuivre, mercure. (Ils donnent deux espèces de composés : les uns renferment Cu et Hg fonctionnant comme divalents, ce sont les composés cuivriques et mercuriques : les autres, dits composés cuivreux et mercureux, renferment les groupements divalents Cu^2 et Hg^2. Dans ces groupements les deux atomes de cuivre et de mercure sont rivés l'un à l'autre par l'échange d'une atomicité ($-Cu''-Cu''-$, $-Hg''-Hg''-$).

5e Groupe. — Chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt. (Ces métaux fournissent deux sortes de combinaisons ; des combinaisons au minimum et au maximum. Dans les premières l'atome du métal est divalent ; les secondes renferment les groupements Fe^2, Cr^2, etc., fonctionnant comme hexavalents). Dans ces groupements Fe^2, Cr^2, etc., les atomes des métaux sont regardés comme tétravalents et sont reliés entre eux par une seule valence. ($\equiv Fe^{iv}_Fe^{iv}\equiv$, $\equiv Cr^{iv}_Cr^{iv}\equiv$).

6e Groupe. — Aluminium. (Les sels fournis par ce métal sont analogues aux sels au maximum fournis par le fer, le chrome, etc. ; ils renferment le double atome hexavalent Al^2 ($\equiv Al^{iv}_Al^{iv}\equiv$).

			Formules en équivalents.	Formules atomiques.
Formule générale des oxydes des métaux divalents.			MO	MO ou $M{=}O$
—	hydrates	—	MO,HO	MO^2H^2 ou $M\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$
—	chlorures	—	MCl	MCl^2 ou $M\left\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$
—	azotates	—	AzO^5,MO	$(AzO^3)^2M$ ou $\left.\begin{matrix}AzO^2-O\\AzO^2-O\end{matrix}\right\rangle M$
—	sulfates	—	SO^3,MO	SO^4M ou $SO^2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle M$
—	carbonates	—	CO^2,MO	CO^3M ou $CO\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle M$

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Chlorure de calcium.........	$CaCl$	$CaCl^2$	$Cl-Ca-Cl$
Azotate de baryte............	AzO^5,BaO	$(AzO^3)^2Ba$	$\left.\begin{matrix}AzO^2-O\\AzO^2-O\end{matrix}\right\rangle Ba$
Sulfate de baryte...	SO^3,BaO	SO^4Ba	$\left.\begin{matrix}SO^2-O\\SO^2-O\end{matrix}\right\rangle Ba$
Phosphate ammoniaco-magnésien................	$PhO^5,AzH^4O,2MgO$	PhO^4MgAzH^4	$PhO\left\langle\begin{matrix}OAzH^4\\O\\O\end{matrix}\right. Mg$
Carbonate de plomb.........	CO^2,PbO	CO^3Pb	$CO\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Pb$
Bioxyde de plomb...........	PbO^2	PbO^2	$Pb^{iv}O^2$

Noms des composés.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.	Formules de constitution.
Protochlorure de mercure....	Hg^2Cl	Hg^2Cl^2	$Hg''—Cl$ / $Hg''—Cl$
Bichlorure de mercure.......	$HgCl$	$HgCl^2$	$Hg<^{Cl}_{Cl}$
Azotate mercureux..........	Hg^2O,AzO^5	$(AzO^5)^2Hg^2$	AzO^2-O-Hg-Hg-O-AzO^2
Azotate mercurique.........	HgO,AzO^5	$(AzO^5)^2Hg$	$AzO^2—O$, $AzO^2—O$ > Hg
Protochlorure de fer.........	FeC.	$FeCl^2$	Cl—Fe—Cl
Perchlorure de fer..........	Fe^2Cl^3	Fe^2Cl^6	$(Cl)^3\equiv Fe^{IV}—Fe^{IV}\equiv(Cl)^3$
Sulfate ferrique.............	$Fe^2O^3,3SO^3$	$(SO^4)^3Fe^{2\,VI}$	$(SO^4)^3Fe^{2\,VI}$
Ferrocyanure de potassium....	$FeCy^3K^2$	$(FeCy^6)K^4$	$(FeCy^6)^{IV}K^4$
Ferrocyanure de plomb.......	$FeCy^3Pb^2$	$(FeCy^6)Pb^2$	$(FeCy^6)^{IV}Pb''^2$
Bleu de Prusse.............	Fe^7Cy^9	$(FeCy^6)^3(Fe^2)^2$	
Ferricyanure de potassium...	$Fe^2Cy^6K^3$	$(Fe^2Cy^{12})K^6$	$(Fe^2Cy^{12})^{VI}K^6$
Acide chromique...........	CrO^3	CrO^3	CrO^3
Chromate de potasse........	KO,CrO^3	CrO^4K^2	$CrO^2<^{OK}_{OK}$
Chlorure d'aluminium.......	Al^2Cl^3	Al^2Cl^6	$Cl^3\equiv Al—Al\equiv Cl^3$
Sulfate d'alumine...........	$Al^2O^3.3SO^3$	$(SO^4)^3Al^{2\,VI}$	

MÉTAL MONOVALENT ET TRIVALENT.

Or.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.
Protochlorure d'or..........	Au^2Cl	$Au'Cl$
Sesquichlorure.............	Au^2Cl^3	$Au'''Cl^3$
Protoxyde.................	Au^2O	Au^2O ou Au—O—Au
Sesquioxyde...............	Au^2O^3	Au^2O^3 ou $Au'''O$ — O — $Au'''O$

MÉTAUX DIVALENTS ET TÉTRAVALENTS.

Platine, étain.	Formules en équivalents.	Formules atomiques.
Protochlorure de platine......	$PtCl$	$Pt''Cl^2$
Bichlorure..................	$PtCl^2$	$Pt^{IV}Cl^4$
Protoxyde..................	PtO	$Pt''O$
Bioxyde....................	PtO^2	$Pt''O^2$
Protoxyde d'étain...........	SnO	$Sn''O$
Bioxyde....................	SnO^2	$Sn^{IV}O^2$
Protochlorure d'étain........	$SnCl$	$Sn''Cl^2$
Bichlorure d'étain..........	$SnCl^2$	$Sn^{IV}Cl^4$

COMPOSÉS ORGANIQUES.

Les formules des composés organiques se déduisant facilement les unes des autres quand on connaît la fonction à laquelle ils appartiennent, il est utile de rappeler

les formules employées pour caractériser les différentes fonctions soit dans la notation atomique, soit dans la notation en équivalents.

Notation en équivalents. — 1° Les hydrocarbures saturés sont représentés par la formule générale $C^{2m}H^{2m+2}$.

2° A ces hydrocarbures correspondent des alcools $C^{2m}H^{2m}(H^2O^2)$.

3° Les éthers $C^{2m}H^{2m}(A)$ dérivent des alcools par la substitution d'un acide A à H^2O^2.

4° Les amines $C^{2m}H^{2m}(AzH^3)$ diffèrent des alcools par la substitution indirecte de AzH^3 à H^2O^2.

5° Les aldéhydes $C^{2m}H^{2m}(O^2)$ diffèrent des alcools par la substitution de O^2 à H^2O^2.

6° Les acétones $C^{2m}H^{2m-2}(C^{2m}H^{2m+2})(O^2)$ dérivent des aldéhydes par la substitution indirecte d'un carbure d'hydrogène à 4 volumes d'hydrogène.

7° Les acides monobasiques $C^{2m}H^{2m}(O^4)$ diffèrent des alcools par la substitution de 4 volumes d'oxygène O^4 à H^2O^2.

8° Les amides $C^{2m}H^{2m-2}(AzH^3)O^2$ dérivent des acides monobasiques en enlevant H^2O^2 à leur sel ammoniacal.

9° Les nitriles $C^{2m}H^{2m-4}(AzH^3)$ dérivent des amides par la perte de H^2O^2.

10° Les composés organo-métalliques; exemple, zinc-éthyle ZnC^4H^5.

On connaît de plus des alcools polyatomiques dérivant des hydrocarbures correspondants par la substitution indirecte de deux ou un plus grand nombre de fois H^2O^2 à H^2. Ainsi $C^4H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$ est le glycol, alcool diatomique, $C^6H^2(H^2O^2)^3$ est la glycérine, alcool triatomique, etc.

A ces alcools polyatomiques se rattachent des éthers par le remplacement de H^2O^2 par des acides; des amines, par la substitution de AzH^3 à H^2O^2; des acides, en remplaçant H^2O^2 par O^4, etc.

Notation atomique. — 1° Les hydrocarbures saturés sont représentés par la formule générale C^mH^{2m+2}; les formules suivantes montrent le mécanisme suivant lequel ces corps dérivent les uns des autres.

CH^4	CH^3	CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
	$\dot{C}H^3$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$
		$\dot{C}H^3$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$
			$\dot{C}H^3$	$\dot{C}H^3$	$\dot{C}H^2$
					$\dot{C}H^3$

2° La substitution de l'oxhydrile monovalent OH à H dans le groupement CH^3 de ces hydrocarbures fournit les alcools normaux et primaires caractérisés par le radical CH^2—OH.

Alcool éthylique.	Alcool propylique.
CH^2 — OH	CH^2 — OH
|	|
CH^3	CH^2
	|
	CH^3

3° La substitution de OH à H dans le radical CH^2 donne les alcools secondaires, qui sont caractérisés par ce nouveau groupement CH-OH :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \text{alcool isopropylique.}$$

4° Le remplacement de OH par AzH^2 dans le groupement CH^2-OH caractérisant les alcools fournit les amines :

$$\begin{array}{l} CH^2-AzH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^2-AzH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}$$

Éthylamine. Propylamine.

5° Les éthers dérivent des acides par le remplacement de l'hydrogène basique par un radical alcoolique $C^{2m}H^{2m+1}$ monovalent.

Ac. chlorhydrique HCl Ac. acétique $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO-OH \end{array}$ Ac. sulfurique $SO^2\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array}$

Chlorure d'éthyle C^2H^5Cl Acétate d'éthyle $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO-OC^2H^5 \end{array}$ Ac. sulfovinique. $SO^2\begin{array}{l} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OH \end{array}$

6° Les acides monobasiques sont caractérisés par le groupement $CO-OH$; ils dérivent des alcools en substituant O à H^2 dans le radical CH^2-OH.

Alcool éthylique. $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2-OH \end{array}$ Alcool propylique. $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2-OH \end{array}$

Acide acétique. $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO-OH \end{array}$ Acide propionique. $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO-OH \end{array}$

7° La formule des amides s'obtient en remplaçant OH par AzH^2 dans le groupement $CO-OH$ des acides.

Acide acétique $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO-OH \end{array}$ Acide propionique. $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO-OH \end{array}$

Acétamide. $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO-AzH^2 \end{array}$ Propionamide $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO-AzH^2 \end{array}$

8° Les aldéhydes dérivent par oxydation des alcools primaires, ils sont caractérisés par le groupement $O=\overset{|}{C}-H$ monovalent.

$$\begin{array}{l} \quad CH^3 \\ \quad | \\ O=C-H \end{array} \qquad \begin{array}{l} \quad CH^3 \\ \quad | \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ O=C-H \end{array}$$

Aldéhyde vinique. Aldéhyde propylique.

9° Les acétones dérivent par oxydation des alcools secondaires ; le groupement $CH - OH$, caractéristique pour ces alcools, perdant H^2 par oxydation, devient $\overset{|}{\underset{|}{C}} = O$ divalent ; ce groupement est, dans ces nouveaux composés, combiné à deux radicaux alcooliques identiques ou différents :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ C^2H^5 \end{array}$$

Acétone ordinaire. Méthyléthylacétone.

10° Les nitriles sont identiques avec les cyanures de radicaux alcooliques ou éthers cyanhydriques ; leur formule s'obtient en remplaçant par CAz l'oxhydrile OH du groupement $CH^2 - OH$, caractérisant les alcools primaires :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 - OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 - CAz \end{array}$$

Alcool éthylique. Cyanure d'éthyle ou propionitrile.

11° Enfin, les composés organo-métalliques sont formés par la combinaison d'atomes de métaux avec des radicaux alcooliques :

$$Zn \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} \qquad Zn \begin{cases} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{cases} \qquad Bi\,(C^2H^5)^3$$

Zinc éthyle. Zinc amyle. Bismuth triéthyle.

Les alcools diatomiques, tels que le glycol, renferment deux fois le groupement $CH^2 - OH$ qui caractérise les alcools primaires ; tandis que ces derniers composés ne peuvent donner qu'un aldéhyde, un acide, un amide, etc., les premiers, renfermant deux fois le radical $CH^2 - OH$, peuvent fournir deux aldéhydes, deux acides, deux amides, etc. Ils peuvent même fournir des composés jouissant à la fois des propriétés des alcools et des acides, des amines et des acides, etc. Tous ces résultats sont interprétés par les formules de constitution de ces différents composés et l'inspection de ces formules permet de prévoir leurs différentes propriétés. Ainsi considérons la combinaison $\begin{array}{c} CH^2 - AzH^2 \\ | \\ CO - OH \end{array}$ (glycocolle) ; le corps représenté par cette formule doit posséder les propriétés des amines, car il renferme le groupement $CH^2 - AzH^2$ caractéristique de ces derniers composés et celles des acides, à cause du groupement $CO - OH$. Mis en présence des bases, des alcools, il devra donc donner des sels et des éthers et en présence des acides fournir des sels, comme les amines ordinaires. Le composé $\begin{array}{c} CH^2 - OH \\ | \\ CO - OH \end{array}$ (acide glycolique) sera, au contraire, à la fois acide et alcool ; il jouira donc des propriétés de ces deux fonctions, c'est-à-dire que, par le groupement $CH^2 - OH$, il pourra fournir un aldéhyde, un acide, une amine, etc., par le radical $CO - OH$ il pourra donner naissance à des sels quand on le mettra en présence des bases, à des éthers quand on le fera réagir sur des

alcools. Ce que nous venons de dire permet de se rendre compte du mécanisme employé pour représenter les formules des divers composés organiques quand on connaît la fonction à laquelle ils appartiennent.

Conclusion. — A la suite de cet exposé de la notation atomique, il conviendrait de montrer, par plusieurs exemples, les procédés employés pour déterminer les formules de constitution des corps; cette question très intéressante sera traitée en chimie organique. Nous nous bornerons à dire que les considérations d'atomicité ont servi de guide à un grand nombre de savants dans les travaux qu'ils ont entrepris et qu'elles leur ont été du plus grand secours dans les recherches effectuées, dans ces derniers temps, en chimie organique. Cependant la théorie atomique n'a pas été acceptée par tous les chimistes; elle a soulevé de vives discussions et donné lieu à de nombreuses objections qui ont été résumées par M. Berthelot dans son livre de la *Synthèse chimique*.

« .... Il convient de débattre les avantages pratiques entre la notation des équivalents, fondée principalement sur les relations de poids entre les corps qui se déplacent réciproquement, et la notation des poids atomiques, fondée principalement sur l'identité des volumes gazeux des corps qui jouent le même rôle en chimie. A mon avis, ces deux notations offrent l'une et l'autre leurs avantages et leurs inconvénients. Disons d'abord qu'en chimie organique, pour exprimer les transformations, il est utile de rapporter en général les formules des corps à des poids qui occupent les mêmes volumes gazeux ; tous les chimistes sont d'accord sur ce point. L'équivalent du carbone, C, peut aussi être doublé et identifié avec son poids atomique 12 ; ce qui simplifie les formules. Pour l'oxygène et le soufre, il y a certainement quelque avantage en chimie organique à en doubler aussi l'équivalent. Mais ces avantages semblent compensés en chimie minérale, parce que la notation nouvelle détruit le parallélisme des réactions entre les chlorures, les sulfures et les oxydes, et complique dès lors l'exposé de la science.

Quant aux métaux, l'adoption des nouveaux poids atomiques, outre qu'elle est contraire à l'étude des densités gazeuses, a pour effet de compliquer extrêmement l'étude des sels et l'exposé général de leurs actions. Pour les cas les plus simples, tels que la réaction d'un azotate sur un chlorure, la notation atomique est forcée d'employer quatre formules distinctes, là où la notation équivalente n'en emploie qu'une seule.

La notation en équivalents emploie encore une formule unique et pareille à la précédente, pour exprimer la réaction d'un sulfure sur un azotate ; tandis que la notation atomique est forcée de recourir à quatre formules, distinctes entre elles et distinctes des précédentes[1].

(1) C'est ce que montre le tableau suivant :

Équivalents :

$$AzO^6M + M'Cl = AzO^6M' + MCl$$

Poids atomiques :

$$AzO^3Ag + NaCl = AzO^3Na + AgCl$$
$$2AzO^3Ag + BaCl^2 = Az^2O^6Ba + 2AgCl$$
$$Az^2O^6Pb + 2NaCl = 2AzO^3Na + PbCl^2$$
$$Az^2O^6Pb + BaCl^2 = Az^2O^6Ba + PbCl^2$$

La notation atomique emploie donc huit types de formation, là où la notation équivalente n'en emploie qu'un seul.

En résumé, ces deux notations, je le répète, offrent toutes deux des avantages et des inconvénients; mais gardons-nous de cette illusion que les progrès de la science soient dus à l'emploi exclusif de l'une d'elles. Trop souvent les chimistes, même les plus habiles, sont portés à attribuer à la vertu du langage qu'ils emploient des découvertes dues en réalité à la force de leurs propres conceptions. C'est ce qu'il est facile d'établir en rappelant les travaux modernes sur l'isomérie, dont les résultats sont les mêmes et les déductions subordonnées aux mêmes hypothèses, dans la notation atomique ou dans la notation équivalente. L'étude des combinaisons polyatomiques a été l'une des principales causes des grands développements de la chimie contemporaine. Or les faits et les lois de cette théorie ont été découverts indépendamment du système atomique, qui en a tiré au contraire et après coup ses principales déductions. Pour faire concevoir qu'il en est ainsi, il suffit de rappeler que l'étude des types polyatomiques, envisagés dans les composés, peut être développée par des algorithmes rigoureux, sans faire aucune hypothèse sur la structure moléculaire des corps simples eux-mêmes. Ces types se constituent en réalité dans l'acte de combinaison ; car il n'y a point d'attraction chimique, c'est-à-dire d'affinité, si l'on n'oppose deux molécules de nature différente. Une fois constitués, on modifie les types par la substitution équivalente de corps réellement existants sans qu'il soit jamais nécessaire de recourir à des radicaux fictifs, ou d'attribuer une constitution spéciale et absolue à chaque élément isolé.

En effet, le principal reproche que l'on puisse attribuer à la théorie atomique, comme à toutes les conceptions analogues, c'est qu'elles conduisent à opérer sur les rapports numériques des éléments et non sur les corps eux-mêmes, en rapportant toutes les réactions à une unité type, nécessairement imaginaire. Bref, elles enlèvent aux phénomènes tout caractère réel, et substituent à leur exposition véritable une suite de considérations symboliques, auxquelles l'esprit se complaît, parce qu'il s'y exerce avec plus de facilité que sur les réalités proprement dites. Les prétentions et les effets de semblables théories ne sont point sans analogie avec ces machines syllogistiques, inventées au moyen âge, dans le but de ramener toutes les questions et tous les problèmes à un certain nombre de catégories logiques, déterminées d'avance : d'où résultait d'une manière nécessaire leur solution rationnelle.

Les symboles de la chimie présentent à cet égard d'étranges séductions, par la facilité algébrique de leurs combinaisons et par les tendances de l'esprit humain, naturellement porté à substituer à la conception directe des choses, toujours en partie indéterminée, la vue la plus simple, et plus complète en apparence, de leurs signes représentatifs. Ce serait méconnaître étrangement la philosophie des sciences naturelles et expérimentales que d'attribuer à de semblables mécanismes une portée fondamentale. En effet, dans l'étude des sciences, tout réside dans l'étude des faits

Équivalents :

$$AzO^6M + M'S = AzO^6M' + MS$$

Poids atomiques :

$$2AzO^5Ag + Na^2S = 2AzO^5Na + Ag^2S$$
$$Az^2O^6Pb + Na^2S = 2AzO^5Na + PbS$$
$$2AzO^5Ag + BaS = Az^2O^6Ba + Ag^2S$$
$$Az^2O^6Pb + BaS = Az^2O^6Ba + PbS$$

généraux et dans celle des lois qui les rattachent les uns aux autres. Peu importe le langage par lequel on les exprime, et qui fait si souvent illusion, même aux auteurs des découvertes. Le langage est une affaire d'exposition, plutôt que d'invention véritable : les signes n'ont de valeur que par les faits dont ils sont l'image. Or les conséquences logiques d'une idée ne changent point, quelle que soit la langue dans laquelle on la traduit.

Aussi est-il plus facile qu'on ne le croit communément de construire après coup et à l'aide de procédés de ce genre une théorie prétendue rationnelle, propre à grouper sous des signes nouveaux tout un ensemble de faits, dont le lien général avait été déjà reconnu et précisé par des expériences antérieures. Mais cette construction ne constitue par elle-même aucune découverte ; pas plus que la traduction d'un chef-d'œuvre littéraire n'équivaut à son invention. Quoi que l'on en ait dit, les discussions que l'on pourrait établir à cet égard ne touchent point aux doctrines fondamentales de la science. On a trop souvent désigné dans notre science, sous le nom de systèmes nouveaux, de théories nouvelles, des variations individuelles et parfois peu importantes dans les symboles atomiques ou équivalents, que l'on destinait à représenter les mêmes faits, les mêmes analogies, les mêmes généralisations exprimées jusque-là sous des formes de langage à peine différentes et acceptées de tout le monde. Or, il faut bien le dire, ces variations continuelles dans les signes sont plus nuisibles qu'utiles aux véritables progrès de la chimie organique. Elles dénaturent les liens qui rattachent ses conceptions aux lois plus générales de la chimie minérale ; elles obscurcissent continuellement la filiation régulière des idées et l'enchaînement progressif des découvertes ; enfin elles tendent à enlever à la chimie son véritable caractère.

En effet, presque tous les systèmes, construits en chimie organique depuis quarante ans, présentent ce caractère commun et singulier d'être fondés à peu près exclusivement sur la combinaison des signes et des formules. Ce sont des théories de langage et non des théories de fait ; ces dernières constituent seules des doctrines véritables. Aussi est-il arrivé bien souvent aux chimistes de prendre les propriétés des nombres, cachées dans leurs formules, pour les propriétés mystérieuses des êtres véritables ; illusion analogue à celle des pythagoriciens, mais peut-être moins justifiée par la nature des sciences expérimentales[1]. »

1, M. Berthelot. — *La synthèse chimique*, p. 164 et suiv.

OXYGÈNE

Par M. URBAIN

$O = 8 = 1$ vol.
Densité rapportée à l'hydrogène = 16
Densité rapportée à l'air = 1,10563.
Poids du litre à 0° et 760^{mm} = 1^{gr},4298
Solubilité dans l'eau = 0,04 à 0°

HISTORIQUE.

L'oxygène a été découvert en 1774 par Priestley, qui obtint ce gaz en concentrant les rayons du soleil, à l'aide d'une forte lentille, sur de l'oxyde rouge de mercure. Ce chimiste anglais constata le grand éclat avec lequel une bougie brûle dans le gaz ainsi préparé. Il lui donna le nom d'*air dpéhlogistiqué* pour se conformer aux idées sur la combustion de Stahl dont les théories étaient alors généralement admises. Scheele, à la même époque, obtint ce gaz en chauffant le bioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique.

L'oxygène avait été entrevu bien avant Priestley. Eck de Sulzbach (1489), Jean Rey (1630), J. Mayow (1675) notamment, avaient remarqué que dans la calcination de certains métaux au contact de l'air une portion de cet air se fixait sur le métal, mais ils ne savaient pas si c'était l'air en nature ou seulement un des éléments de cet air qui entrait en combinaison et en tout cas, faute de savoir isoler le principe ainsi fixé, ils ne pouvaient en connaître les propriétés. (Voir tome Ier, introduction, pages 20 et 21.)

Ce fut Lavoisier qui le premier étudia les propriétés du gaz dont nous nous occupons et fit connaître le rôle qu'il joue dans la plupart des phénomènes naturels, en particulier dans la combustion et la respiration.

Priestley et Scheele avaient trouvé le moyen de préparer l'oxygène, mais ils ne s'étaient pas rendu compte des réactions qui donnaient naissance à ce gaz, ni entrevu ses importantes fonctions. Pour Priestley, le gaz qu'il obtenait était de l'*air déphlogistiqué*, activant les combustions parce qu'il s'unissait au phlogistique des corps combustibles. Quant à Scheele, lorsqu'il chauffait un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, il admettait que c'était la chaleur qui s'était

décomposée en air comburant et en phlogistique, lequel se portait sur le manganèse.

Lavoisier, en s'appuyant sur des expériences judicieusement combinées et en pesant avec soin aussi bien les corps qu'il mettait en présence que les produits des réactions, parvint à démontrer que, dans la calcination des métaux au contact de l'air, c'était l'oxygène de cet air qui s'unissait à ces métaux pour former ce qu'on appelait alors des *chaux métalliques* (oxydes), que la chaux mercurielle, par exemple, était un composé de mercure et d'oxygène, composé que la chaleur était susceptible de détruire, qu'enfin, en chauffant ces chaux métalliques avec du charbon, ce dernier corps brûlait à la faveur de l'oxygène conteuu dans l'oxyde, d'où la mise en liberté du métal et le dégagement d'*air fixe* (acide carbonique).

Ce gaz présente en chimie une importance telle que des découvertes de Lavoisier datent les progrès si rapides réalisés par cette science pendant le siècle suivant.

A l'époque de la création de la nomenclature chimique, ce gaz fut nommé *oxygène*, de deux mots grecs ὀξύς, acide et γεννάω, j'engendre, parce qu'on croyait alors que tous les acides renfermaient nécessairement de l'oxygène.

ÉTAT NATUREL.

L'oxygène est un des corps les plus répandus dans la nature. Il constitue le $\frac{1}{5}$ du volume de l'air atmosphérique ; il entre dans la composition de l'eau et de la plupart des minéraux ; enfin, c'est un des éléments de presque toutes les substances animales ou végétales.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'oxygène est un gaz incolore, insipide et inodore.

Sa densité par rapport à l'air est représentée par 1,10563 (M. Regnault). Le poids d'un litre d'air étant 1 gr. 2932, le poids d'un litre d'oxygène à 0° et 0 m. 76 de pression est $1{,}2932 \times 1{,}10563 = 1$ gr. 4298.

Sa chaleur spécifique, mesurée à pression constante est 0,2182 et à volume constant 0,155.

Son indice de réfraction est 1,000272.

Ce gaz est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

L'oxygène est magnétique. En représentant le pouvoir magnétique du fer par 1 000 000, M. Ed. Becquerel a trouvé que celui de l'oxygène était égal à 377 et celui de l'air à 88.

On voit que l'oxygène est environ cinq fois plus magnétique que l'air, d'où il résulte que l'azote doit avoir un pouvoir magnétique nul.

On peut encore déduire de ces chiffres cette conséquence : qu'au point de vue de l'action magnétique 1 mètre cube d'oxygène équivaut à 54 centigrammes de fer et que l'atmosphère tout entière agit comme une couche de fer qui envelopperait

la terre et aurait $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur (Jamin, *Cours de physique de l'École polytechnique*, 3e vol., p. 267).

L'oxygène est essentiellement électro-négatif; dans la décomposition par la pile des composés oxygénés, ce gaz se dégage toujours au pôle positif.

Solubilité de l'oxygène.

L'oxygène est peu soluble dans l'eau, qui en dissout à la température ordinaire environ $\frac{1}{27}$ de son volume. Son coefficient de solubilité est 0,04116.

D'après M. Bunsen, l'air dissous dans l'eau aux températures 1°, 13° et 23° contient toujours 0,35 d'oxygène et 0,65 d'azote. On en conclut que le coefficient d'absorption de l'oxygène varie avec la température exactement comme celui de l'azote et que le rapport de ces deux coefficients est 2,0225.

M. Carius, en appliquant la méthode de M. Bunsen, a déterminé le coefficient d'absorption de l'oxygène dans l'alcool absolu; il l'a trouvé égal à 0,28397 à toute température (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, p. 129).

Liquéfaction de l'oxygène.

Jusqu'à ces dernières années, l'oxygène était considéré comme un gaz permanent; Faraday avait constaté que, soumis à une pression de 40 atmosphères et refroidi en même temps à — 110°, il conservait l'état gazeux. Du reste cette résistance que présente l'oxygène à la liquéfaction pouvait être déduite de sa faible solubilité; en général, ces deux propriétés sont corrélatives : les gaz peu solubles dans l'eau sont toujours difficiles à liquéfier et réciproquement les gaz facilement liquéfiables sont toujours assez solubles.

En 1877, MM. L. Cailletet et R. Pictet, en employant des méthodes différentes, annoncèrent à quelques jours de distance qu'ils avaient réalisé la liquéfaction de ce gaz.

Dans l'expérience de M. Cailletet (fig. 1 et 2), le gaz était enfermé dans une cloche en verre de forme spéciale retournée sur le mercure. Le métal était contenu dans une sorte d'éprouvette en fer forgé très résistante dans laquelle à l'aide d'une pompe on pouvait injecter de l'eau, de façon à soumettre le gaz à une pression d'environ 300 atmosphères. En même temps, la partie supérieure du tube contenant le gaz, qui sortait de l'éprouvette en fer, était entourée d'acide sulfureux liquide qui pouvait abaisser la température à — 29°. Dans ces conditions l'oxygène conserve l'état gazeux, mais si alors, en ouvrant un robinet, on ramène brusquement le gaz à la pression ambiante, la détente à laquelle il est soumis doit, d'après les calculs de Poisson, déterminer un abaissement de température d'au moins 200° au-dessous du point de départ. A cet instant, on aperçoit dans le tube une sorte de brouillard dû à la liquéfaction et peut-être à la solidification de l'oxygène.

Pour connaître les détails de l'appareil, on peut consulter le mémoire de M. Cailletet (*Annales de chimie et de physique*, septembre 1878).

Une semaine plus tard, M. Pictet, à Genève, arrivait au même résultat de la façon suivante : il avait enfermé du chlorate de potasse dans une cornue en fer forgé

très résistante (fig. 5); cette cornue communiquait par une tubulure avec un tube de verre très épais, de un mètre de long, légèrement incliné et fermé à sa partie

Fig. 1.

inférieure, lequel était enveloppé par un récipient contenant de l'acide carbonique liquide. A l'aide d'une pompe aspirante on abaissait suffisamment la pression dans

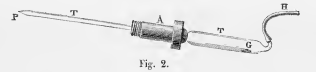


Fig. 2.

l'intérieur de ce récipient pour que l'acide carbonique s'y évaporât à une température de — 140°. Le gaz enlevé par la pompe allait se condenser dans un second réservoir en communication avec le précédent et entouré d'acide sulfureux liquide soumis de même à une évaporation rapide. La cornue était chauffée de façon à déterminer la décomposition du chlorate. Quand on supposait que la décomposition de ce sel était complète, le gaz dans l'appareil se trouvait à une pression que M. Pictet indique être égale à 320 atmosphères et dans le tube de verre à une température que nous avons dit être de — 140°. En ouvrant alors brusquement un orifice ménagé à la partie supérieure de la cornue et fermé auparavant à l'aide d'un bouchon à vis, l'oxygène s'échappait avec violence en produisant une détente et par suite une absorption de calories assez considérable pour qu'une portion du

gaz apparût à l'état liquide dans le tube de verre et pût jaillir par l'orifice en inclinant convenablement l'appareil (voir *Annales de chimie et de physique*, février 1878).

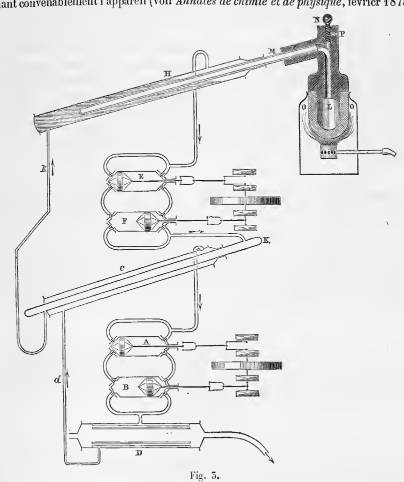


Fig. 3.

M. Pictet, en tenant compte des différentes conditions de l'expérience précédente a cru reconnaître qu'un volume d'oxygène, liquéfié dans le tube de verre, égal à 46cm, 25 correspondait à un poids de 45 gr. 467 de ce gaz, ce qui donnerait pour l'oxygène liquide une densité sensiblement égale à 1.

M. Dumas avait été conduit à la même conclusion par les considérations théoriques suivantes : l'oxygène appartient à la famille du soufre ; en outre, les corps isomorphes doivent avoir même volume atomique. Or, le volume atomique du soufre étant $\frac{32}{2} = 16$, celui de l'oxygène doit être $\frac{16}{1} = 16$. Donc la densité de l'oxygène liquide ou solide sera égale à 1 ou à la densité de l'eau [1].

1. L'une des deux méthodes qu'a suivies M. R. Pictet pour effectuer ce calcul, celle à laquelle il accorde le plus de confiance, est la suivante :

La cornue en fer renfermait 700 grammes de chlorate de potasse qui, décomposés à une température

Dissolution de l'oxygène dans l'argent et dans la litharge.

L'oxygène présente cette singulière propriété d'être absorbé par l'argent et la litharge en fusion.

On a constaté depuis longtemps qu'au moment où de l'argent pur et fondu repasse à l'état solide, il se forme à sa surface des sortes de végétations; quelquefois même une portion du métal peut être projetée à distance. Ce phénomène a reçu le nom de *rochage*. Il suffit d'un ou de deux centièmes de cuivre ou encore d'un autre métal comme l'or, alliés à l'argent, pour empêcher ce dernier de rocher. Lucas a montré que le rochage est dû à la solubilité de l'oxygène dans l'argent fondu, lequel peut absorber 22 fois son volume de gaz, qu'il abandonne pendant sa solidification.

estimée à 485°, peuvent donner $274^{gr},12$ d'oxygène. Ce gaz serait capable de déterminer dans l'intérieur de l'appareil une pression que l'auteur a trouvée par le calcul être de 552,1 atmosphères, en supposant la loi de Mariotte applicable jusqu'à cette limite. Mais, la cornue communiquant avec un tube refroidi par de l'acide carbonique liquide à — 120° ou — 130°, une partie du gaz vient s'y liquéfier et la pression mesurée directement tombe à 470 atmosphères.

Pour calculer le poids d'oxygène qui est ainsi passé à l'état liquide, l'auteur remarque que, si tout l'oxygène s'était condensé, la force élastique du gaz serait tombée à zéro. Or l'abaissement de pression est proportionnel au poids de l'oxygène liquéfié, car le poids d'un gaz qui remplit un volume donné à une température constante est proportionnel à sa force élastique; il en sera de même de la perte de pression et du poids du gaz qui disparaît.

Le poids de l'oxygène liquéfié pour un abaissement de pression de 1 atmosphère serait donc

$$\frac{274^{gr},12}{552^{atm},1} = 0^{gr},51517$$

et pour un abaissement de pression de $552,1 - 470 = 62,1$, il sera $0^{gr},51517 \times 62,1 = 31^{gr},992$.

A ce poids il faut ajouter celui de l'oxygène remplissant le tube avant toute liquéfaction, poids que l'on obtient en déterminant le rapport qui existe entre le volume de ce tube et celui de tout l'appareil. Ce poids est de $12^{gr},51$ qui ajouté à $51^{gr}992$ donne $44^{gr},502$.

Comme le volume occupé par l'oxygène liquide est de $45^{cc},467$, on a pour sa densité

$$\frac{44,502}{45,467} = 0,9787.$$

M. J. Offret dans une note parue dans les *Annales de chimie et de physique* (5), t. XIX, 271, 1880, a signalé dans le calcul précédent différentes erreurs qui modifient d'une manière sensible le chiffre trouvé par M. Pictet pour la densité de l'oxygène liquide.

La pression, à laquelle serait soumis l'oxygène dans l'appareil s'il n'y avait pas de condensation, est donnée par la formule :

$$P = \frac{190,7\ (274 + 485)\ 1000}{274\ [944\ (1 + 485 \times 5 \times 0,0000122045) + 52,25}$$

En effectuant, on trouve 521,5 atmosphères au lieu de 552,1, nombre donné par M. Pictet.

Le poids d'oxygène liquéfié pour chaque diminution de pression de 1 atmosphère est alors

$$\frac{274,12}{521,5} = 0^{gr}52564,$$

et comme la perte de pression est de $521,5 - 470 = 51,5$, on a pour le poids d'oxygène liquéfié dans l'expérience $51,5 \times 0,52564 = 27^{gr},07$.

Ainsi corrigé, le poids de l'oxygène liquide devient $39^{gr}382$ et sa densité

$$\frac{39,382}{45,50} = 0,8655,$$

chiffre, comme on le voit, notablement inférieur au précédent.

M. Offret a indiqué, pour obtenir cette densité, une marche plus simple et en même temps pré-

Il résulte d'expériences récentes de M. Dumas qu'au moment du rochage l'argent ne perd pas tout l'oxygène qu'il avait absorbé pendant sa fusion et que ce métal renferme toujours une proportion plus ou moins considérable de ce gaz. M. Dumas prit un kilogramme d'argent qui avait été purifié en employant les procédés usités pour la fonte de ce métal et sa conversion en grenaille, c'est-à-dire la fusion avec addition d'un peu de borax et de nitre. Le métal fut introduit dans un ballon de porcelaine vernie, mis en communication avec une pompe de Sprengel. On éleva alors la température du ballon jusque vers 500° et on la maintint sensiblement constante. Pendant six heures, on constata un dégagement de gaz qui fut recueilli. Lorsque tout dégagement eut cessé, on chauffa le ballon jusqu'à fusion de l'argent, sans remarquer la mise en liberté de nouveau gaz. Le gaz obtenu était de l'oxygène; son volume était de 57 cc. Dans d'autres expériences, on put recueillir ainsi jusqu'à 158 cc. d'oxygène d'un kilogramme d'argent.

M. Dumas reconnut en outre que si pendant que l'argent est en fusion dans le ballon on fait rentrer de l'oxygène dans l'appareil, le gaz est absorbé rapidement; puis, vient-on à laisser refroidir le métal, au moment de sa solidification un dégagement brusque d'oxygène a lieu, mais le métal, quoique ayant roché dans le

férable en ce qu'elle ne repose pas, comme la première, sur la connaissance de la pression P, qui ne peut être vérifiée expérimentalement.

L'auteur détermine le poids de l'oxygène liquéfié en calculant celui de l'oxygène resté à l'état gazeux et le retranchant du poids total du gaz dégagé.

Le volume de la cornue en fer est

$$944^{cc}(1 + 0,0000122 \times 3 \times 485) = 960^{cc},75,$$

celui du tube $52^{cc}25$; donc le volume total de l'appareil est 1013^{cc}.

A la fin de l'expérience, le volume de l'oxygène liquide est $45^{cc},50$, donc l'oxygène qui est encore gazeux occupe un volume $1013 - 45,50 = 967^{cc},5$.

Le litre d'oxygène à 485° et sous la pression de 470 atmosphères pèse

$$\frac{1^{gr},437 \times 470}{1 + \frac{485}{274}};$$

les $967^{cc},5$ d'oxygène pèseront donc

$$\frac{1^{gr},437 \times 470}{1 + \frac{485}{274}} \times 0^{litr},9675 = 235^{gr},89.$$

Le poids de l'oxygène liquide devient alors $274^{gr},12 - 235^{gr},89 = 38^{gr},23$, et sa densité est donnée par le rapport

$$\frac{38,23}{45,50} = 0,8402,$$

nombre peu différent de celui auquel conduit la première méthode.

M. Offret remarque que cette valeur est très vraisemblablement inférieure à celle de la densité réelle de l'oxygène liquide, laquelle par suite doit se rapprocher de la valeur prévue par M. Dumas.

En effet les expériences effectuées dans ces dernières années pour déterminer la compressibilité des gaz soumis à de fortes pressions montrent qu'à partir de 150 ou 200 atmosphères les gaz se compriment beaucoup moins que ne l'indique la loi de Mariotte. Il en résulte que, dans l'opération dont nous nous occupons, quand la pression dans l'appareil est de 470 atmosphères il n'est pas exact de dire que la cornue renferme 470 fois le volume de gaz qui la remplirait à la pression atmosphérique; en réalité, elle en contient une quantité moindre. En conséquence, comme le chlorate de potasse a certainement dégagé $274^{gr},12$ de gaz, le poids de l'oxygène liquéfié est réellement plus considérable que celui que nous avons supposé; donc la densité de ce liquide doit être supérieure à 0,840 [*Ann. de chimie et de physique* (5), t. XIX, 271, 1880].

vide, n'abandonne pas à beaucoup près tout le gaz qu'il avait absorbé (Dumas, sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique. — *Annales de chimie et de physique*, t. XIV, juillet 1878, p. 289).

La litharge en fusion se comporte à la manière de l'argent vis à-vis de l'oxygène atmosphérique. M. Félix Leblanc a trouvé qu'un kilogramme de litharge fondue peut dissoudre environ 50 cc. d'oxygène qu'elle abandonne au moment de son refroidissement (Félix Leblanc, sur la dissolution de l'oxygène dans la litharge en fusion. — *Annales de chimie et de physique*, t. XVI, 1846, p. 480).

L'oxygène éprouve de la part de l'électricité une modification remarquable dont nous nous occuperons ultérieurement (voir Ozone).

Spectre de l'oxygène.

M. A. Vüllner (*Annales de Poggendorf*, t. CXXXV, p. 497-527) a décrit le spectre de l'oxygène obtenu en enfermant le gaz sous une faible pression dans des tubes de verre se composant d'une partie capillaire terminée par des renflements portant les électrodes entre lesquelles on fait passer la décharge électrique (tubes de Plücker). L'oxygène étant dans ces tubes sous une pression de 28 millimètres de mercure, on peut distinguer 6 raies, l'une dans le rouge, qui est caractéristique pour ce gaz, puis deux vertes, deux bleues et une violette. Sous une pression moindre, on aperçoit de nouvelles raies, mais plus pâles que les précédentes.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES.

L'oxygène est un élément essentiel à la vie des animaux. Tous, sauf certains organismes inférieurs, ont besoin de rencontrer ce gaz à l'état libre dans l'atmosphère qui les entoure.

Il est en outre nécessaire que l'oxygène s'y trouve à une pression pas trop différente de celle que possède ce gaz dans l'air normal, soit une pression de 152 millimètres de mercure environ.

Si l'on oblige des animaux à vivre dans un air dont on peut artificiellement diminuer la pression, on ne constate pas de troubles appréciables dans le rhythme respiratoire de ces animaux, tant que la diminution de la force élastique de l'air ne dépasse pas 10 à 15 centimètres, mais si elle atteint $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ atmosphère, on remarque un ralentissement très sensible dans leur respiration et leur circulation; l'oxygène absorbé et l'acide carbonique produit décroissent, par suite la température de leur corps s'abaisse.

Nous ajouterons que ces effets ne peuvent être attribués à la diminution de force élastique qu'a éprouvée l'atmosphère dans laquelle vivent ces animaux, mais uniquement à l'abaissement de la pression de l'oxygène qu'elle renferme. En effet, on observe exactement les mêmes phénomènes si, au lieu de faire baisser la pression totale du gaz, on se contente de constituer un mélange artificiel d'oxygène et d'azote, dont la force élastique totale est bien égale à celle de l'atmosphère ordinaire, mais dans lequel la proportion de l'oxygène est moindre que dans l'air normal.

Au lieu de diminuer la pression de l'air, vient-on à l'augmenter; au-dessous de 3 atmosphères, MM. Regnault et Reiset ont trouvé que la quantité d'oxygène consommée ne variait pas d'une manière sensible. Mais pour des pressions supérieures il n'en est plus de même. Un animal peut bien pendant un certain temps vivre dans l'oxygène pur à la pression de 760^{mm}, mais on constate bientôt une certaine inflammation de son système vasculaire.

Enfin le gaz oxygène est-il amené à une pression de 3,5 atmosphères (ce qu'on peut réaliser en comprimant l'air ordinaire à 17,5 atmosphères, ou bien en plaçant les animaux en expérience dans le gaz oxygène sous la pression de 3,5 atmosphères), des recherches récentes de M. Paul Bert ont montré qu'il devient rapidement mortel pour les animaux supérieurs, en déterminant chez eux des accidents convulsifs, analogues à ceux que produit la strychnine, et un abaissement de la température du corps (*Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 620).

Contrairement à ce qui a lieu pour tous les animaux supérieurs, certains infusoires, notamment des vibrions, non seulement peuvent vivre à l'abri de l'air, mais encore sont tués lorsqu'on dirige un courant d'oxygène dans les liqueurs qui les recèlent. Ces animalcules auraient la faculté d'enlever l'oxygène nécessaire à leur existence aux composés organiques dont ils se nourrissent.

M. Pasteur, qui a découvert ces faits remarquables, fait jouer à ces infusoires un rôle capital dans la destruction des matières animales et végétales, quand la putréfaction de ces matières s'effectue à l'abri de l'air (Pasteur, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 416 et 734).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'oxygène est caractérisé par son pouvoir comburant énergique. Une allumette enflammée, que l'on vient de souffler et qui présente encore quelques points en ignition, se rallume immédiatement et avec une petite explosion quand on la plonge dans une éprouvette pleine d'oxygène.

Le dégagement de lumière et de chaleur qui se produit dans ces conditions est dû à la combinaison de l'oxygène avec le carbone et l'hydrogène de la substance organique dont est formée l'allumette.

Tous les corps combustibles, tels que le soufre, le charbon, brûlent dans l'oxygène avec plus d'éclat et de rapidité que dans l'air atmosphérique. Le phosphore enflammé que l'on introduit dans un flacon plein d'oxygène y brûle avec une lumière si vive que les yeux ont peine à en supporter l'éclat.


Fig. 4.

On effectue d'ordinaire ces combustions en plaçant l'un des corps dont nous venons de parler dans de petites coupelles de terre cuite ou de plâtre, supportées par un fil de fer qui s'attache à un bouchon de liège; on enflamme le corps et on le plonge dans un flacon de verre de 2 litres environ rempli d'oxygène (fig. 4). Le bouchon de liège a dû être choisi à l'avance trop large pour pouvoir entrer dans l'ouverture du flacon.

Lorsque, dans ces expériences, la combustion des métalloïdes précédents, soufre, charbon, phosphore, est terminée, il est facile de constater que des acides ont pris

naissance; il suffit de verser dans les flacons de la teinture de tournesol, qui prend aussitôt une teinte rouge sous l'action des acides sulfureux, carbonique ou phosphorique produits.

La combustion du phosphore en présence de l'oxygène peut encore être effectuée d'une manière plus frappante : on place au fond d'un verre à pied une petite quantité de phosphore que l'on fait fondre en versant dans le vase de l'eau à 50 ou 60°, puis on fait arriver à l'aide d'un long tube de verre un courant très lent de gaz oxygène au contact de ce phosphore. Celui-ci s'enflamme sous l'eau au passage de chaque bulle de gaz, en produisant une flamme très brillante.

Certains métaux peuvent également brûler avec beaucoup d'éclat dans l'oxygène quand on a élevé préalablement leur température. Ainsi, un ressort d'acier, que l'on a recuit et enroulé en spirale, portant à son extrémité un morceau d'amadou allumé, étant introduit dans un flacon d'oxygène, brûle aussitôt en faisant jaillir de brillantes étincelles (fig. 5). Ce métal, en s'unissant à l'oxygène, donne naissance à de l'oxyde de fer qui fond et possède assez de chaleur pour que, tombant au fond du flacon sous forme de gouttelettes, celles-ci aillent se souder au verre, même après avoir traversé une couche d'eau de plusieurs centimètres d'épaisseur.



Fig. 5.

On peut répéter la même expérience avec le magnésium, amené par le laminage à l'état de ruban mince et roulé en spirale. Ce métal brûle avec une excessive rapidité en produisant une flamme éblouissante.

Le zinc brûle aussi dans l'oxygène avec une très belle flamme verte. On fait généralement l'expérience de la façon suivante : on prend un tube formé par une feuille très mince de zinc que l'on remplit avec de la tournure de ce métal. On fait arriver le gaz oxygène par l'une des extrémités du cylindre à l'aide d'un tube de caoutchouc et l'on chauffe l'autre extrémité à la flamme d'une lampe à alcool ou d'un bec de Bunsen. Aussitôt le métal s'enflamme et la combustion continue d'elle-même.

Si l'on mélange de l'hydrogène avec de l'oxygène dans un petit flacon et que l'on approche de l'orifice de celui-ci un corps enflammé ou encore que l'on excite dans son intérieur une étincelle électrique, la combinaison des deux gaz se produira aussitôt avec flamme et sera accompagnée le plus souvent d'une forte détonation.

Il en sera de même si l'on remplace l'hydrogène par d'autres gaz combustibles comme les hydrogènes carbonés, l'hydrogène phosphoré, ou encore par des vapeurs de liquides combustibles, tels que l'éther.

En résumé, l'oxygène peut se combiner directement sous l'influence de la chaleur avec les autres métalloïdes de la seconde famille, soufre, sélénium et tellure, avec deux des métalloïdes de la troisième famille, le phosphore et l'arsenic, et avec tous ceux de la quatrième famille, le carbone, le bore et le silicium. L'azote ne peut s'unir avec l'oxygène que sous l'influence de l'électricité. Enfin les métalloïdes de la première famille, le chlore, le brome, l'iode et le fluor ne peuvent pas se combiner directement avec l'oxygène.

D'autre part, sous l'influence de la chaleur, l'oxygène s'unit à l'hydrogène et à tous les métaux, sauf ceux de la sixième section que l'on appelle *métaux nobles*,

c'est-à-dire l'or, l'argent, la platine, l'iridium, le palladium, le rhodium, le ruthénium.

COMBUSTION.

De toutes les expériences dont nous avons parlé précédemment, il résulte que la *combustion* d'un corps n'est autre chose que la combinaison de ce corps avec l'oxygène, lorsque le phénomène est accompagné d'une production de lumière.

C'est Lavoisier qui, le premier en 1777, a indiqué que tel était le sens que l'on devait attribuer au mot *combustion*.

Si les différents corps, que nous avons vus brûler dans l'oxygène avec tant d'éclat, brûlent également dans l'air mais avec moins de vivacité, c'est que l'oxygène existe dans l'air mélangé avec un autre gaz, l'azote, qui, étant incapable d'entretenir la combustion, vient atténuer son pouvoir comburant[1].

Or, dit Lavoisier, « c'est ce gaz (l'oxygène) qui constitue la partie active de l'air; il alimente la flamme qui nous éclaire, le foyer qui nous échauffe; c'est lui qui transforme le soufre, le phosphore, le charbon en acides; c'est lui qui se combine avec les métaux que l'on calcine ».

Lavoisier a même été plus loin : il a cherché à se rendre compte du dégagement de chaleur qui accompagne cette oxydation des corps combustibles.

Avant lui, on croyait avec Stahl que cette production de chaleur était une conséquence du dégagement du phlogistique. Lavoisier admit que la chaleur latente, que devait renfermer l'oxygène en tant que gaz, devenait sensible au moment où celui-ci perdait son état gazéiforme en se fixant sur le corps combustible. On remarquera combien cette explication présente d'analogie avec celle admise aujourd'hui, que l'on a déduite de la théorie de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Dans les combustions qui s'effectuent dans l'oxygène ou dans l'air, l'oxygène est dit le *corps comburant*, et la substance qui se combine avec ce gaz est le *corps combustible*. Mais il n'est pas que la combinaison de l'oxygène avec les corps que nous nommons combustibles qui donne lieu à une production de chaleur et de lumière. C'est là le fait de la plupart des combinaisons : le mercure brûle dans le chlore, le cuivre dans la vapeur de soufre. On a donc été conduit à donner de l'extension à ce mot *combustion*.

Une combustion est, d'une manière générale, la combinaison de deux corps quelconques, lorsque cette combinaison est accompagnée d'un dégagement de lumière plus ou moins vif. Mais dans ce cas, quel est le corps que nous appellerons combustible, quel est celui que nous regarderons comme comburant? On est con-

1. « 1° La mofette atmosphérique qui entre pour les trois quarts dans la composition de l'air de l'atmosphère ne contribue pour rien aux phénomènes de la combustion.

2° La combustion n'a d'action que sur la portion d'air pur, celle que M. Priestley a nommée air déphlogistiqué, laquelle entre pour un quart dans la composition de l'air dans l'atmosphère.

3° Deux cinquièmes seulement de cet air pur sont convertis en acide crayeux aériforme par la combustion des chandelles et les trois autres cinquièmes restent unis à la mofette atmosphérique, sans que la combustion ait la force de les séparer.

4° Le phosphore a une force combustible beaucoup plus considérable que les chandelles et les bougies, puisqu'il peut épuiser les quatre cinquièmes de l'air pur contenu dans l'air de l'atmosphère. »

Conclusions du mémoire de Lavoisier *sur la combustion des chandelles dans l'air atmosphérique et dans l'air éminemment respirable* (Mémoires de l'Académie des sciences, ann. 1777, p. 195.)

venu de nommer corps comburant celui qui se porte au pôle positif de la pile, quand on soumet le composé à l'action d'un courant électrique; le corps combustible est celui qui se rend au pôle négatif.

Toutefois, il est bien entendu que ces désignations n'expriment que les propriétés relatives d'un corps vis-à-vis d'un certain autre. Ainsi, le soufre qui est combustible en présence de l'oxygène devient comburant en présence des métaux.

Les différents corps, en s'unissant à l'oxygène, ne présentent pas toujours des phénomènes calorifiques et lumineux. Une lame de fer, plongée dans de l'oxygène humide, se recouvre de rouille au bout d'un certain temps; ce corps est un hydrate de sesquioxyde de fer. Il y a donc eu oxydation du fer, mais comme cette oxydation s'est produite très lentement, elle n'a pas été accompagnée d'un dégagement de chaleur sensible. La chaleur a pu se dissiper à mesure de son émission. C'est en réalité un genre particulier de combustions, auxquelles on donne le nom de *combustions lentes*, pour les distinguer de celles dont nous nous sommes occupés jusqu'ici et qui sont appelées par opposition *combustions vives*.

Pour que l'oxygène puisse s'unir à un corps, il faut le plus ordinairement que ce corps ait été porté à une température élevée, comme on l'a vu par les exemples cités plus haut. Mais cette condition n'est pas toujours nécessaire. Ainsi, le phosphore se combine avec l'oxygène à la température ordinaire, à la condition que la pression du gaz soit notablement inférieure à 760^{mm}. Parmi les corps composés pouvant s'unir à l'oxygène également à la température ordinaire, nous pouvons citer : le bioxyde d'azote, les protoxydes de fer, de manganèse, le sous-oxyde de cuivre hydraté, le sous-chlorure de cuivre dissous dans l'ammoniaque, les sulfures alcalins et alcalino-terreux, l'hydrosulfite de soude, l'indigo blanc, les pyrogallates alcalins, etc. Nous verrons bientôt que, par suite de cette propriété, plusieurs de ces composés peuvent être utilisés dans l'analyse des mélanges gazeux contenant de l'oxygène.

Les huiles, dites siccatives, absorbent aussi, bien qu'avec lenteur, l'oxygène atmosphérique en se résinifiant; c'est ce qui explique l'emploi de ces huiles en peinture. M. Chevreul a montré qu'une couche de peinture ne sèche qu'en absorbant l'oxygène; une planche de bois de chêne qu'on vient de peindre sèche plus vite sous une cloche remplie d'oxygène que lorsqu'on la place dans l'air atmosphérique, et elle ne peut sécher sous une cloche pleine d'acide carbonique (M. Chevreul, Recherches expérimentales sur la peinture à l'huile. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVII, p. 209).

L'état physique des corps que l'on met en présence de l'oxygène a une grande importance sur la facilité avec laquelle la combinaison peut se produire.

Nous avons vu précédemment qu'une lame de fer, abandonnée à l'air humide, se couvre de rouille, mais cette oxydation est fort lente et l'action ne commence souvent qu'après plusieurs mois. Au contraire, si l'on prend le fer pulvérulent que l'on obtient en réduisant son oxyde par l'hydrogène (fer pyrophorique), il suffit de le projeter dans l'air pour qu'il s'enflamme en se transformant instantanément en oxyde de fer.

Il en est de même des sulfures très divisés que l'on prépare en réduisant les sulfates alcalins par un excès de charbon à la température la plus basse possible, afin d'éviter toute agrégation du produit; ces sulfures mis au contact de l'air

s'enflamment en produisant des gerbes d'étincelles et passent à l'état de sulfates. Tel est le principe des pyrophores de Homberg et de Gay-Lussac.

On explique l'inflammation spontanée de ces corps par la propriété que possèdent toutes les matières pulvérulentes de condenser dans leurs pores de très grandes quantités de gaz. En arrivant au contact de l'air, ces substances vont donc condenser les gaz de l'atmosphère ; or, comme cette condensation ne peut se produire sans qu'il y ait dégagement de chaleur, il arrive que leur température pourra s'élever suffisamment pour déterminer leur combinaison avec l'oxygène. De là une nouvelle source de calorique qui, s'ajoutant à la première, sera capable de porter le corps à l'incandescence.

RESPIRATION.

La respiration des animaux est un phénomène que l'on doit rapprocher de ceux que nous avons décrits précédemment sous le nom de combustions lentes. Elle consiste en effet essentiellement en une oxydation de certains principes de l'organisme, dont les produits ultimes sont l'acide carbonique et l'eau.

Ces combustions s'effectuent au sein des capillaires et c'est le sang qui est le véhicule amenant d'une part dans ces tissus l'oxygène nécessaire au phénomène et d'autre part entraînant au dehors les produits de ces combustions. De ces produits le plus important est l'acide carbonique qui donne au sang veineux sa teinte brune caractéristique. Arrivé aux poumons, le sang veineux se trouve en présence de l'oxygène de l'air dont il n'est séparé que par la fine membrane des vésicules bronchiques. Là s'effectue un déplacement remarquable : l'oxygène de l'air déplace en partie l'acide carbonique du sang veineux, acide qui est chassé hors du poumon pendant l'expiration, tandis que le gaz comburant vient prendre sa place, se fixe aux globules sanguins, en communiquant au liquide la teinte rouge propre au sang artériel. Le sang artériel va porter cet oxygène dans les différentes parties du corps, où se fait alors un échange inverse, l'oxygène étant absorbé par les tissus, et l'acide carbonique, résultant des oxydations dont ils sont le siège, étant repris par le sang pour être ramené aux poumons. C'est grâce à ces combustions incessantes que le corps des différents animaux se maintient à une température supérieure à celle du milieu ambiant.

Jusque vers 1675 ces phénomènes furent entièrement méconnus ; on croyait que la respiration n'avait pour effet que de rafraîchir le sang. Jean Mayow qui, nous l'avons vu (tome Ier, *Introduction*, page 21), avait admis dans l'air l'existence d'un *esprit nitro-aérien*, lequel s'unissait aux corps combustibles lorsque ceux-ci brûlaient, reconnut que ce même esprit nitro-aérien était absorbé par les animaux qu'il faisait vivre dans une atmosphère limitée. Il pensa que le sang s'emparait de cet esprit et le distribuait dans tout l'organisme, mais il n'en soupçonna pas le rôle important, la présence de l'acide carbonique dans l'air expiré n'ayant été constatée que longtemps après, en 1757, par Black.

Ce n'est que vingt ans plus tard, en 1777, que Lavoisier publia son célèbre mémoire *sur la respiration*[1]. Il y compare cette fonction à la combustion d'une

1. Voici les conclusions du mémoire de Lavoisier lu à l'Académie des sciences le 3 mai 1777,

bougie ; il constate qu'en faisant respirer des animaux dans une enceinte limitée jusqu'à ce que ceux-ci succombent, l'air résidu de la respiration éteint les corps en combustion, trouble l'eau de chaux, est chargé d'air fixe ou acide crayeux (acide carbonique), que l'air vital (oxygène) a disparu, enfin que de l'air primitif il ne reste que la mofette atmosphérique (azote).

Lavoisier comprit immédiatement que cette combustion qui se produit dans l'organisme devait être la source de la chaleur vitale[1]. Lorsqu'il eut déterminé la composition de l'acide carbonique, il put, de concert avec Laplace, calculer la quantité de chaleur que pouvait développer en brûlant le carbone contenu dans l'acide carbonique émis par un animal pendant un certain temps; il trouva que cette quantité de chaleur était à peu près égale à celle produite par l'animal pendant ce même temps. Il reconnut en outre que tout l'oxygène absorbé dans la respiration ne se retrouvait pas dans l'acide carbonique exhalé et en conclut qu'une portion de cet oxygène s'unissait à de l'hydrogène pour former de l'eau.

Restait à déterminer le siège de ces combustions ; celles-ci ont-elles lieu dans les poumons ou dans la profondeur des tissus ? Lavoisier ne trancha pas la question[2] ; d'ailleurs il était bien difficile de le faire à une époque où l'on ignorait

intitulé : *Expériences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leurs poumons.*

« 1° La respiration n'a d'action que sur la portion d'air pur, d'air éminemment respirable, contenue dans l'air de l'atmosphère; le surplus, c'est-à-dire la partie méphitique, est un milieu purement passif, qui entre dans le poumon et en ressort à peu près comme il y était entré, c'est-à-dire sans changement et sans altération.

2° La calcination des métaux dans une portion donnée d'air de l'atmosphère n'a lieu, comme je l'ai déjà annoncé plusieurs fois, que jusqu'à ce que la portion de véritable air, d'air éminemment respirable, qu'il contient, ait été épuisée et combinée avec le métal.

3° De même, si l'on renferme des animaux dans une quantité donnée d'air, ils y périssent lorsqu'ils ont absorbé ou converti en acide crayeux aériforme la majeure partie de la portion respirable de l'air, et lorsque ce dernier est réduit à l'état de mofette.

4° L'espèce de mofette qui reste après la calcination des métaux ne diffère en rien, d'après toutes les expériences que j'ai faites, de celle qui reste après la respiration des animaux, pourvu toutefois que cette dernière ait été dépouillée, par la chaux ou les alcalis caustiques, de sa partie fixable, c'est-à-dire de l'acide crayeux aériforme qu'elle contenait. Ces deux mofettes peuvent être substituées l'une à l'autre dans toutes les expériences et elles peuvent être ramenées toutes deux à l'état de l'air de l'atmosphère par une quantité d'air éminemment respirable égale à celle qu'ils ont perdue. Une nouvelle preuve de cette dernière vérité, c'est que, si l'on augmente ou que l'on diminue, dans une quantité donnée d'air de l'atmosphère, la quantité de véritable air, d'air éminemment respirable qu'elle contient, on augmente ou on diminue dans la même proportion la quantité de métal qu'on peut y calciner, et, jusqu'à un certain point, le temps que les animaux peuvent y vivre. »

1. « La respiration est donc une combustion, à la vérité fort lente, mais d'ailleurs parfaitement semblable à celle du charbon ; elle se fait dans l'intérieur des poumons, sans dégager de lumière sensible, parce que la matière du feu, devenue libre, est aussitôt absorbée par l'humidité de ces organes ; la chaleur développée dans cette combustion se communique au sang qui traverse les poumons et de là se répand dans tout le système animal. Ainsi l'air que nous respirons sert à deux objets également nécessaires à notre conservation ; il enlève au sang la base de l'air fixe dont la surabondance serait très nuisible, et la chaleur que cette combinaison dépose dans les poumons répare la perte continuelle de chaleur que nous éprouvons de la part de l'atmosphère et des corps environnants. » *Mémoire sur la chaleur*, par Lavoisier et De Laplace (Mémoires de l'Académie des sciences, ann. 1780, p. 355).

2. « Nous ne nous dissimulons pas une objection qu'on peut faire et que nous nous sommes faite à nous-même contre la théorie que nous venons de présenter. Aucune expérience ne prononce d'une manière décisive que le gaz acide carbonique qui se dégage pendant l'expiration se soit formé immédiatement dans le poumon ou dans le cours de la circulation, par la combinaison de l'oxygène de l'air avec le carbone du sang. Il serait possible qu'une partie de cet acide carbonique se formât par la digestion, qu'il fût introduit dans la circulation avec le chyle; enfin que parvenu dans le poumon

les faits les plus essentiels de la physiologie. Pour que ce dernier point de la respiration fût définitivement établi, il fallut que Magnus montrât en 1837 que dans le vide le sang laissait dégager des gaz et que dans ces conditions le sang artériel abandonnait plus d'oxygène et moins d'acide carbonique que le sang veineux. Il fallut enfin que Cl. Bernard fît voir que le sang veineux revenant des différentes parties du corps arrive aux poumons plus chaud que lorsqu'il sort de ces organes.

Depuis Lavoisier, l'étude de la respiration a été encore l'objet de travaux importants, qui ont eu pour résultats de fournir des données précises sur cette importante fonction physiologique. Il faut citer surtout les belles expériences de MM. Regnault et Reiset, dans lesquelles ces savants faisaient respirer des animaux sous une cloche dont ils renouvelaient l'air d'une manière continue, afin de se rapprocher autant que possible des conditions normales, et déterminaient exactement le volume d'air qui avait ainsi traversé la cloche pendant un temps donné, puis le volume de l'oxygène enlevé par la respiration des animaux et enfin les volumes et les poids de l'acide carbonique et de l'eau provenant de l'expiration.

MM. Regnault et Reiset n'avaient pu expérimenter que sur des animaux de petite taille par suite de la capacité restreinte de leur cloche ; depuis MM. Pettenkoffer et Voit ont pu vérifier sur l'homme les résultats obtenus par les opérateurs précédents en remplaçant leur cloche par une chambre de grandes dimensions. Ils ne mesuraient pas le volume d'air envoyé dans cette chambre, mais ils déterminaient le volume des gaz qui en sortaient et leur composition. A l'aide de ces données, il leur était facile de calculer l'acide carbonique produit et l'oxygène absorbé pendant l'expérience, en admettant qu'il n'y a eu ni absorption, ni émission d'azote, ce qui est sensiblement vrai.

Nous ne donnerons que les résultats de ces recherches se rapportant à l'homme respirant dans les conditions normales.

Un homme adulte inspire en moyenne par heure 420 litres d'air, contenant 84 litres d'oxygène. De cette quantité d'oxygène, 62 litres sont rejetés par l'expiration sans avoir été utilisés ; il en reste donc 22 qui ont été absorbés. Comme, dans le même temps l'homme exhale 18,5 litres d'acide carbonique, lequel acide renferme son volume d'oxygène, on voit que 3,5 litres de ce dernier gaz ont été absorbés pour donner naissance à des produits autres que l'acide carbonique. Ces produits sont l'eau, l'urée et bien d'autres composés qui doivent être rejetés de l'organisme et qui ont exigé pour leur formation des proportions variables d'oxygène.

La quantité d'eau émise par la respiration d'un adulte est en moyenne de 20,8 grammes par heure, cette eau provenant tant de la combustion de l'hydrogène dans les tissus que de l'élimination de celle qui a été introduite dans le corps sous forme de boisson.

il fût dégagé du sang à mesure que l'oxygène se combine avec lui par une affinité supérieure. » *Premier mémoire sur la respiration des animaux*, par Séguin et Lavoisier (Mémoires de l'Acad. des sciences, ann. 1789, p. 185.)

Les résultats précédents peuvent être exprimés en poids de la façon suivante :

Poids de l'oxygène absorbé pendant 1 heure par la respiration d'un adulte	36 gr. 26
Acide carbonique exhalé	42 gr. 42
Rapport du poids de l'oxygène absorbé à celui que contient l'acide carbonique exhalé	0 86

Chaleurs de combinaison des principaux corps simples avec l'oxygène.

Nous empruntons au récent ouvrage publié par M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, le tableau suivant, contenant les chaleurs de combinaison des principaux corps simples avec l'oxygène :

FORMATION DES PRINCIPALES COMBINAISONS CHIMIQUES, LES COMPOSANTS ET LES COMPOSÉS ÉTANT PRIS DANS LEUR ÉTAT ACTUEL A + 15°.

MÉTALLOÏDES ET OXYGÈNE

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	Équivalents des composés.	CHALEUR DÉGAGÉE				AUTEURS.
				État gazeux.	État liquide.	État solide.	État dissous.	
Composés de l'azote.								
Protoxyde d'azote...	$Az + O$	AzO	22	— 9,0	— 6,8	»	»	Favre et Silbermaun. Thomsen.
Bioxyde d'azote.....	$Az + O^2$	AzO^2	30	—43,3	»	»	»	Berthelot.
Acide azoteux......	$Az + O^3$	AzO^3	38	— 52,8	»	»	— 29,9	Id.
Acide hypoazotique.	$Az + O^4$	AzO^4	46	—24,3	—20,0	»	»	Id.
Acide azotique anhydre..............	$Az + O^5$	AzO^5	54	—22,5	—19,9	—15,8	— 7,4	Id.
Acide azotique hydraté............	$Az + O^5 + HO$	AzO^5,HO	63	—21,8	—14,6	—14,0	— 7,4	Id.
	$Az + O^6 + H$	AzO^6H	63	+12,5	+19,9	+20,5	+ 27,1	Id.
Composés du soufre.								
Acide hydrosulfureux	$S + O + HO$	SO,HO	33	»	»	»	+ 4,4	Berthelot.
Acide hyposulfureux.	$S^2 + O^2 + HO$	S^2O^2,HO	57	»	»	»	+ 33,6	Thomsen.
Acide hyposulfurique.	$S^2 + O^5 + HO$	S^2O^5,HO	81	»	»	»	+103,5	Id.
Acide tétrathionique.	$S^4 + O^5 + HO$	S^4O^5,HO	113	»	»	»	+101,3	Id.
Acide sulfureux.. ..	$S + O^2$	SO^2	32	+34,33	»	»	+ 38,4	Berthelot.
Acide sulfurique anhydre...........	$S + O^3$	SO^3	40	»	»	+31,5	+ 70,2	Thomsen. Berthelot.
Acide sulfurique monohydraté........	$SO^2 + O + HO$	SO^3,HO	49	»	+27,2	»	+ 33,7	Id.
	$S + O^3 + HO$	SO^3,HO	49	»	+61,7	+62,2	+ 70,2	Id.
	$S + O^4 + H$	SO^4,H	49	»	+96,2	+96,7	+104,7	Id.
Acide sulfurique bihydraté.....	$SO^4H + HO$	SO^4H,HO	58	»	+ 3,1	+ 4,5	»	Berthelot.
Acide sélénieux.....	$Se + O^2$	SeO^2	55,5	»	»	+28,8	+ 28,4	Thomsen.
Acide sélénique.....	$Se + O^3 + HO$	SeO^3,HO	72,5	»	»	»	+ 38,6	Id.
Acide tellureux.....	$Te + O^2$	TeO^2	80	»	»	»	+ 40,6	Id.
Acide tellurique....	$Te + O^3 + HO$	TeO^3,HO	97	»	»	»	+ 53,5	Id.
Composés du phosphore et de l'arsenic.								
Acide hypophosphoreux............	$Ph + O + 3HO$	$PhO,3HO$	66	»	+33,0	+ 37,4	+ 37,2	Thomsen.
Acide phosphoreux..	$Ph + O^3 + 3HO$	$PhO^3,3HO$	82	»	+122,1	+123.1	+125,0	Id.
Acide phosphorique anhydre........	$Ph + O^5$	PhO^5	71	»	»	+181,9	+202,7	Thomsen. Abria.
Acide phosphorique hydraté.........	$Ph + O^5 + 3HO$	$PhO^5,3HO$	98	»	+197,5	+200,0	+202,7	Id.
Acide arsénieux....	$As + O^3$	AsO^3	99	»	»	+ 77,0	+ 73,5	Id.
Acide arsénique....	$As + O^5$	AsO^5	115	»	»	+109,7	+112,7	Id.
Composés du chlore et analogues.								
Acide hypochloreux.	$Cl + O$	ClO	43,5	— 7,6	»	»	— 2,9	Thomsen. Berthelot.
Acide chlorique hydraté...........	$Cl + O^5 + HO$	ClO^5,HO	84,5	»	»	»	— 12,0	Id.
Acide hypobromeux.	$Br + O$	BrO	88	»	»	»	— 6,2	Berthelot.
Acide bromique....	$Br + O^5 + HO$	BrO^5,HO	129	»	»	»	— 24,8	Thomsen. Berthelot.
Acide hypoiodeux..	$I + O$	IO	135	»	»	»	<—5,2	Berthelot.
Acide iodique anhydre	$I + O^5$	IO^5	167	»	»	+ 22,8	+ 21,9	Thomsen. Berthelot.
Acide iodique hydraté	$IO^5 + HO$	IO^5,HO	176	»	»	+ 24,5	+ 21,9	Id.
Acide périodique.. :	$I + O^7 + HO$	IO^7,HO	192	»	»	»	+ 13,5	Thomsen.

NOMS.		COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	Équivalents des composés.	CHALEUR DÉGAGÉE. État gazeux.	État liquide.	État solide.	État dissous.	AUTEURS.
Composés du carbone et analogues.									
Acide carbonique.	C. diamant.	$C+O^2$	CO^2	22	+ 47	»	+ 50	+ 49,8	Favre et Silbermann.
	C. amorphe.				+ 48,5	»	+ 51,5	+ 51,3	
Oxyde de carbone.	C. diamant.	$C+O$	CO	14	+ 12,9	»	»	»	Berthelot.
	C. amorphe.				+ 14,4	»	»	»	
Oxysulfure de carbone.	C. diamant.	$C+O+S$		30	— 3,1	»	»	»	Id.
	C. amorphe.				+ 1,4	»	»	»	
Acide borique......		$B+O^3$		35	»	»	+ 156,3	+ 159,9	Troost et Hautefeuille. Berthelot.
Acide silicique.	*Si* amorphe	$Si+O^4$	SiO^4	60	»	»	+ 219,2	+ 207,4	Id.
	Si cristallisé						+ 211,1	»	
Eau et bioxyde d'hydrogène.									
Eau................		$H+O$	HO	9	+ 29,1	+ 34,5	5,2	+ 34,5	Dulong. Hess. Favre et Silbermann. Grassi. Abria. Thomsen.
Bioxyde d'hydrogène.		$H+O^2$	HO^2	17	»	»	»	+ 23,3	Berthelot.

MÉTAUX ET OXYGÈNE (d'après M. Thomsen).

NOMS	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE. État solide.	État dissous.
Potasse............	$K+O\times HO$	56,1	+ 69,8	+ 82,3
	$K+H+O^2$		+ 104,5	+ 116.8
Soude........	$Na+O+HO$	40	+ 67,8	+ 77,6
	$Na+H+O^2$		+ 102,5	+ 112.1
Lithine	$Li+O+HO$	24	»	+ 83,3
	$Li+H+O^2$		»	+ 117,8
Ammoniaque....	$Az+H^3+2HO$	35	»	+ 35,2
	$Az+H^3+O^2$		»	+ 104 2
Chaux..............	$Ca+O$	28	+ 66,0	+ 75,05
	$Ca+O+HO$	57	+ 73,5	+ 75,05
	$Ca+H+O^2$	37	+ 108	+ 109,55
Strontiane.........	$Sr+O$	51,8	+ 65,7	+ 79,1
	$Sr+O+HO$	60,8	+ 74,3	+ 79,1
	$Sr+H+O^2$	60,8	+ 108,8	+ 113,6
Baryte	$Ba+O$	76.5	»	»
Bioxyde de baryum..................	$BaO+O$	84,5	+ 6,05	»
Magnésie................	$Mg+O+HO$	29	+ 74,9	»
	$Mg+H+O^2$		+ 109,4	»
Alumine	Al^2+O^3+3HO	78,4	+ 195,8	»
Protoxyde de manganèse (hydraté).. .	$Mn+O$	35,5	+ 47,4	»
Bioxyde de manganèse (hydraté)... ..	$Mn+O^2$	43,5	+ 58,1	»
Acide permanganique (dissous)	Mn^2+O^7+HO	120	»	+ 89
Acide chromique...................	Cr^2O^3 hydraté $+O^3$	79	+ 6,2	»
Protoxyde de fer (hydraté).........	$Fe+O$	36	+ 34,5	»
Peroxyde de fer (hydraté)..........	Fe^2+O^3	80	+ 95,6	»
Oxyde de nickel (hydraté).........	$Ni+O$	37,5	+ 30,7	»
Sesquioxyde de nickel (hydraté). .	[illegible]$^2+O^3$	83	+ 61,1	»

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			État solide.	État dissous.
Oxyde de cobalt (hydraté)	$Co + O$	57,5	+ 32	»
Sesquioxyde de cobalt (hydraté)	$Co^2 + O^3$	83	+ 73,3	»
Oxyde d'or (hydraté)	$Au^2 + O^3$	221	+ 5,6	»
Oxyde de zinc. anhydre	$Zn +$	40,5	+ 43,2	»
Oxyde de zinc. hydraté	$Zn + O + HO$	49,5	+ 41,8	»
Oxyde de cadmium	$Cd + O$	64	+ 33,2	»
Oxyde de plomb. anhydre	$Pb + O$	111,5	+ 25,5	»
Oxyde de plomb. hydraté	$Pb + O + HO$	120,5	+ 26,7	»
Oxyde de thallium. anhydre	$Th + O$	212	+ 21,5	+ 20
Oxyde de thallium.	$Th + O + HO$	221	+ 23,1	+ 20
Oxyde de thallium. hydraté	$Th + H + O^2$	221	+ 57,6	+ 54,5
Peroxyde de thallium hydraté	$Th + O^3 + 3HO$	255	+ 41,7	»
Protoxyde de cuivre	$Cu^2 + O$	71,4	+ 21	»
Bioxyde de cuivre. anhydre	$Cu + O$	39,7	+ 19,2	»
Bioxyde de cuivre. hydraté	$Cu + O + HO$	48,7	+ 19.0	»
Protoxyde d'étain (hydraté)	$Sn + O$	67	+ 34,9	»
Bioxyde d'étain (hydraté)	$Sn + O^2$	75	+ 67,9	»
Protoxyde de mercure	$Hg^2 + O$	208	+ 21,1	»
Bioxyde de mercure (jaune)	$Hg + O$	108	+ 15,5	»
Oxyde d'argent	$Ag + O$	116	+ 5,5	»
Protoxyde de platine	$Pt + O$	107	+ 7,5	»
Protoxyde de palladium (hydraté)	$Pd + O$	61	+ 11,5	»
Bioxyde de palladium (hydraté)	$Pd + O^2$	69	+ 15,2	»
Oxyde de bismuth	$Bi + O^3$	254	+ 19,8	»
Oxyde antimonique	$Sb + O^4$	154	+ 124,3	»

Pour calculer la quantité de chaleur que peut dégager en brûlant un corps composé, un carbure d'hydrogène par exemple, il faut, comme l'a montré M. Berthelot, ajouter le nombre de calories que fourniraient isolément le carbone et l'hydrogène de cette substance, en se transformant en acide carbonique et en eau, puis retrancher de cette somme les calories dégagées par l'union des éléments qui constituent le corps.

Si nous prenons, par exemple, le formène C^2H^4, nous obtiendrons sa chaleur de combustion de la manière suivante :

C^2, en se transformant en 2 CO^2, dégagent $2 \times 47 = 94$ cal. (C. diamant)
H^4, 4 HO, $4 \times 54,5 = 138$

232

C^2 en s'unissant à H^4 pour former C^2H^4, dégagent 22

Reste 210 cal.

Nous obtenons ainsi 210 calories. M. Berthelot, en faisant détoner directement ce carbure dans une bombe calorimétrique en tôle d'acier, a trouvé comme moyenne de trois expériences le nombre 212,4, à volume constant.

Le même calcul effectué pour l'alcool $C^4H^6O^2$ nous donnerait :

C^4 en se transformant en 4 CO^2, dégagent $4 \times 47 = 188$ cal. (C. diamant)
H^6 6 HO $6 \times 54,5 = 207$

395

L'union des éléments $C^4 + H^6 + O^2$ pour former $C^4H^6O^2$ dégagent 74

Nous trouvons ainsi 321 cal.

On peut conclure de là que l'on n'obtient qu'une valeur approximative de la puissance calorifique d'un combustible en adoptant la règle suivie d'ordinaire en pratique, qui consiste, connaissant les proportions de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui entrent dans sa composition, à ajouter la quantité de chaleur que fournirait en brûlant le carbone qu'il renferme à celle que donnerait l'hydrogène, en retranchant toutefois de cet hydrogène la proportion de ce gaz capable de former de l'eau avec l'oxygène du combustible.

DIFFÉRENTS MOYENS QUE L'ON PEUT EMPLOYER POUR OXYDER LES CORPS.

Pour fixer l'oxygène sur les différents corps, trois moyens peuvent être mis en œuvre.

Le plus simple consiste évidemment à mettre le corps en présence de l'oxygène ou même de l'air. Nous avons vu déjà que certains corps peuvent s'unir à l'oxygène à la température ambiante. Tels sont le phosphore, les huiles siccatives, etc., qui s'oxydent lentement au contact de l'air. Dans d'autres cas, on détermine la combinaison en chauffant le corps en présence de l'air à une température plus ou moins élevée. On prépare ainsi différents oxydes métalliques, les oxydes de plomb, de cuivre, d'étain, par exemple.

Mais souvent l'intervention de la chaleur ne fournit pas les résultats désirés. C'est un moyen brutal qui ne peut donner dans le plus grand nombre des cas que les produits ultimes de l'oxydation du corps. Pour oxyder principalement les composés organiques, on doit avoir recours aux deux autres moyens suivants :

Tantôt, lorsque le composé est liquide, on en imprègne un corps pulvérulent, comme le noir de platine. Nous avons dit que ces corps possèdent la propriété d'accumuler dans leurs pores les gaz de l'atmosphère dans un état de condensation tel que l'oxygène qu'ils recèlent ainsi peut agir presque instantanément sur des substances qui n'auraient subi aucune altération de la part de l'oxygène atmosphérique. Nous verrons que l'on produit de cette façon l'oxydation de différents alcools.

Le plus souvent, le composé que l'on veut oxyder est mis en présence d'un mélange susceptible de fournir un dégagement lent d'oxygène, tel que bioxyde de manganèse et acide sulfurique, bichromate de potasse et acide sulfurique, ou encore on fait agir sur lui certaines substances instables pouvant perdre facilement une partie de leur oxygène, comme le permanganate de potasse ou l'acide chromique. L'étude de la chimie organique nous fournira de nombreuses applications de ces réactions.

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

L'oxygène se distingue des autres gaz aux caractères suivants : il est incombustible et n'est pas absorbé par la potasse.

Les gaz qui satisfont à ces conditions sont au nombre de quatre : l'oxygène, le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote et l'azote. Parmi ces gaz, il n'en est que deux qui n'éteignent pas les corps en combustion, mais au contraire rallument une

allumette qui ne présente plus que quelques points en ignition; ce sont l'oxygène et le protoxyde d'azote.

Pour distinguer ces deux gaz, on peut se servir par exemple du bioxyde d'azote ou du pyrogallate de potasse : faisant passer quelques bulles de bioxyde d'azote dans une éprouvette d'oxygène, immédiatement on aperçoit des vapeurs brunes d'acide hypoazotique; le protoxyde d'azote reste incolore. Le pyrogallate de potasse absorbe instantanément l'oxygène et n'a pas d'action sur le protoxyde d'azote.

Ces derniers caractères permettent de reconnaître la présence de l'oxygène, aussi bien lorsque celui-ci est mélangé avec d'autres gaz que lorsqu'il est seul, à la condition toutefois d'avoir préalablement enlevé les gaz absorbables par la potasse qui pouvaient exister dans le mélange.

Pour doser cet oxygène, on peut l'absorber par le pyrogallate de potasse, comme nous venons de le dire, ou encore au moyen de phosphore, en abandonnant dans l'éprouvette contenant le gaz un bâton du phosphore, jusqu'à ce que ce dernier cesse de luire dans l'obscurité. En parlant bientôt de l'analyse de l'air nous donnerons quelques détails sur ces modes de dosage.

Lorsque l'oxygène n'est pas à l'état de liberté, mais entre dans la constitution d'un composé minéral; il faut, pour reconnaître sa présence, ou le séparer du corps avec lequel il est combiné, l'isoler et constater ses propriétés, ou bien le faire entrer dans une autre combinaison dont les propriétés et la composition soient connues.

Comme exemple de la première méthode, nous citerons la décomposition des oxydes métalliques sous l'influence de la chaleur et d'un courant de chlore sec : le métal passe à l'état du chlorure et l'oxygène ainsi déplacé peut-être recueilli. Mais un certain nombre d'oxydes, comme ceux de chrome, d'aluminium, résistent à l'action du chlore; on doit alors faire passer ce gaz sur un mélange bien intime de l'oxyde avec du charbon. Il se forme encore un chlorure, mais l'oxygène de l'oxyde se dégage à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone; ce qui nous ramène à la seconde méthode.

Dans cette seconde méthode, tantôt on réduit le composé oxygéné par l'hydrogène et l'on dose l'oxygène à l'état d'eau, tantôt on le réduit par l'oxyde de carbone, auquel cas on se trouve ramené à un dosage d'acide carbonique. D'autres fois, on chauffe le composé avec du potassium; l'affinité de ce métal pour l'oxygène déterminera la réduction du composé oxygéné et la formation de potasse facile à caractériser. On peut encore dans le même but chauffer la substance avec du charbon, la présence de l'oxygène sera indiquée par un dégagement d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique.

En parlant de l'analyse des matières organiques, nous dirons comment se dose l'oxygène de ces composés.

PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE.

L'oxygène peut être obtenu par un grand nombre de procédés que l'on peut classer de la façon suivante :

1° Par la décomposition au moyen de la chaleur de certains oxydes métalliques, tels que :

l'oxyde d'argent, l'oxyde de mercure :

$$HgO = Hg + O;$$

le bioxyde de plomb, le bioxyde de baryum :

$$BaO^2 = BaO + O;$$

le bioxyde de manganèse :

$$3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + 2O.$$

2° Par l'action d'un acide sur les bioxydes précédents, par exemple : bioxyde de manganèse et acide sulfurique :

$$MnO^2 + SO^3,HO = MnO,SO^3 + HO + O.$$

3° Par l'action des acides sur certains sels. Telle est l'action de l'acide sulfurique sur le bichromate de potasse :

$$KO,\,2\,CrO^3 + 4\,(SO^3,HO) = KO,\,SO^3 + Cr^2O^3,3\,SO^3 + 4HO + 3\,O.$$

4° Par la décomposition de certains sels à l'aide de la chaleur seule, tels que : le chlorate de potasse,

$$KO,ClO^5 = KCl + 6O;$$

l'hypochlorite de chaux,

$$CaO,\,ClO = CaCl + 2\,O;$$

les azotites de soude ou de potasse au rouge,

$$NaO,AzO^5 = NaO,AzO^3 + 2O;$$

l'azotate d'argent,

$$AgO,AzO^5 = Ag + Az + 6\,O;$$

le sulfate de zinc,

$$ZnO,SO^3 = ZnO + SO^2 + O.$$

5° Par la dissociation de l'eau vers 1200° et séparation des deux gaz en se fondant sur les propriétés endosmotiques de l'hydrogène.

6° Par la décomposition sous l'influence de la chaleur de certains acides, tels que :

l'acide sulfurique,

$$SO^3,HO = SO^2 + HO + O;$$

tous les acides oxygénés du chlore,

$$ClO = Cl + O.$$

7° Par la décomposition de l'eau par le chlore,

$$Cl + HO = HCl + O.$$

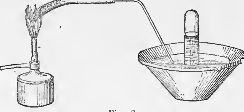
8° Enfin nous pouvons citer la décomposition de l'acide carbonique par les plantes sous l'influence de la lumière et différents modes de séparation de l'oxygène de l'air fondés sur certaines propriétés physiques de ce gaz.

Tous ces procédés n'ont pas à beaucoup près la même importance. Nous n'exa-

minerons avec quelques détails que ceux qui présentent de l'intérêt au point de vue pratique.

Préparation par l'oxyde rouge de mercure. — Ce mode de préparation n'a qu'un intérêt historique ; c'est en effet à l'aide de cet oxyde que Priestley prépara l'oxygène pour la première fois.

Il suffit de chauffer l'oxyde de mercure à une température voisine du rouge dans une cornue munie d'un tube de dégagement qui s'engage sous une éprouvette remplie d'eau (fig. 6).


Fig. 6.

L'oxyde est décomposé : son oxygène se dégage et le mercure, volatil à cette température, va se condenser contre les parois froides de la cornue.

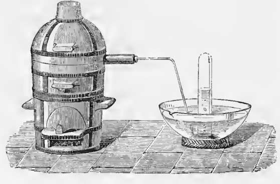
L'oxyde de mercure n'est que très rarement employé dans les laboratoires à la préparation de l'oxygène, à cause de son prix élevé.

Préparation par le bioxyde de manganèse. — On préfère se servir du bioxyde de manganèse naturel ou *pyrolusite.* Cet oxyde, sous l'influence de la chaleur, ne perd que le tiers de son oxygène et se transforme en oxyde brun Mn^3O^4, que l'on appelle aussi *oxyde salin,* parce qu'il peut être considéré comme résultant de la combinaison du protoxyde de manganèse, MnO, qui est une base avec le sesquioxyde Mn^2O^3, jouant le rôle d'acide : $Mn^3O^4 = MnO, Mn^2O^3$.

La décomposition du bioxyde de manganèse par la chaleur se représente par la formule :

$$3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + 2\,O.$$

Cette réaction ne se produit qu'au rouge assez vif, c'est-à-dire à une température où les vases de verre commencent à fondre. Aussi, emploie-t-on dans les laboratoires, pour faire cette opération, des cornues en grès que l'on chauffe dans un fourneau à reverbère (fig. 7).


Fig. 7.

On doit laisser perdre les premières portions du gaz qui se dégage, lesquelles renferment l'air atmosphérique que contenait la cornue et ne commencer à le recueillir que lorsqu'on a vérifié la pureté de l'oxygène obtenu.

Il est facile de déterminer théoriquement le poids de bioxyde de manganèse qu'il faut introduire dans la cornue pour obtenir une quantité donnée de gaz oxygène.

En effet, l'équivalent du manganèse est 27,57; cette quantité de manganèse étant unie à 2 équivalents d'oxygène = 16, le peroxyde de manganèse MnO^2 a pour équivalent 43,57. Par la chaleur, il perd le tiers de son oxygène; or le tiers de 16 est 5,33. — 43,57 de bioxyde de manganèse supposé pur donneront donc 5,33, ou encore 100 de cet oxyde fourniront 12,66 d'oxygène.

Mais dans ce calcul nous avons supposé que le bioxyde de manganèse était chimiquement pur, ce qui n'arrive jamais; il renferme toujours des matières étrangères en proportions variables suivant sa provenance. MM. Deville et Debray ont trouvé qu'un kilogramme de pyrolusite de Romanèche donnait 34,3 litres d'oxygène,

—	—	d'Espagne	—	40	—
—	—	des Pyrénées	—	41,1	—
—	—	de Giessen	—	50,1	—
—	—	de Piémont	—	60	—

tandis, que, d'après les chiffres précédents, un kilogramme de bioxyde de manganèse pur devrait fournir $\frac{126,6}{1,43} = 88,53$ litres d'oxygène.

Non seulement les impuretés que contient la pyrolusite diminuent, comme on le voit, d'une manière considérable le rendement en oxygène, mais elles déterminent la présence de plusieurs impuretés dans le gaz obtenu.

La pyrolusite peut renfermer différents carbonates, surtout du carbonate de chaux, des azotates et enfin de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse, nommé *acerdèse* par les minéralogistes. Sous l'influence de la température rouge à laquelle on soumet la pyrolusite, les carbonates sont décomposés et abandonnent leur acide carbonique; il en est de même des azotates, dont l'acide se dédouble en azote et oxygène. Enfin l'acerdèse perd son eau d'hydratation.

C'est cette eau qui, en venant se condenser sous forme de brouillard dans les flacons qui servent à recueillir l'oxygène, donne souvent à ce dernier une apparence blanchâtre. Au bout de quelques instants, cette vapeur d'eau se dépose et le gaz reprend sa transparence. Quant à l'acide carbonique et à l'azote, ils se retrouvent dans le gaz oxygène. L'acide carbonique peut être facilement enlevé, en agitant le gaz avec une dissolution alcaline de potasse ou de soude, ou encore en lui faisant traverser, avant de le recueillir, un flacon laveur contenant une de ces solutions. Mais, comme on ne connaît pas de réactif pouvant absorber l'azote à la température ordinaire, ce gaz reste mélangé à l'oxygène qui, de ce fait, peut en contenir de 4 à 6 pour 100.

Si l'on voulait par ce procédé préparer de grandes quantités d'oxygène, il suffirait de remplacer la cornue de grès par de grandes bouteilles en terre réfractaire ou en fonte, comme l'ont fait MM. Deville et Debray, ou même par des cornues cylindriques analogues à celles que l'on emploie dans la fabrication du gaz de l'éclairage, dans le cas où l'on aurait à installer une préparation industrielle de ce gaz.

Le mode de préparation de l'oxygène au moyen du bioxyde de manganèse nous semble en effet le plus économique que l'on puisse employer aujourd'hui industriellement. Le résidu de l'opération, l'oxyde salin de manganèse, a plus de valeur que la pyrolusite pour certaines applications, principalement pour la fabrication du ferro-manganèse. Par suite, le prix de revient de l'oxygène serait à très peu

près déterminé par le prix du charbon nécessaire à la décomposition de l'oxyde de manganèse[1].

Préparation par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. — Le bioxyde de manganèse n'est pas une base ; par suite, si on chauffe cet oxyde avec un acide énergique comme l'acide sulfurique, il va tendre à se transformer en un oxyde basique pouvant s'unir à l'acide. Or, à une température supérieure à 100°, le sulfate de protoxyde de manganèse seul est stable, la pyrolusite devra donc perdre la moitié de son oxygène pour donner naissance à ce dernier sel :

$$MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3 + HO + O.$$

Dans cette préparation, on ne doit pas employer l'acide sulfurique concentré, qui, comme l'a indiqué M. Troost. n'attaque pas le bioxyde de manganèse, mais cet acide étendu au moins de son volume d'eau.

Le bioxyde de manganèse traité par l'acide sulfurique pourra abandonner ainsi la moitié de son oxygène, tandis que, sous l'influence de la chaleur seule, il n'en laisse dégager que le tiers. D'après cela, ce nouveau mode de préparation de l'oxygène pourrait paraître plus avantageux que celui dont nous venons de parler précédemment, mais en pratique il n'en est rien : la réaction se produit difficilement; de plus il y a souvent rupture du ballon dans lequel on chauffe le mélange, par suite des soubresauts qui se produisent pendant l'ébullition. En conséquence ce procédé est très peu usité.

Toutefois, comme nous l'avons dit précédemment, cette réaction est souvent mise à profit lorsqu'on veut oxyder des matières organiques. Dans ce cas, la substance à oxyder est mise directement au contact du mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu qui doit fournir l'oxygène nécessaire à l'opération.

Préparation par le chlorate de potasse. — C'est le procédé le plus souvent employé dans les laboratoires pour la préparation de l'oxygène. Il consiste à chauffer du chlorate de potasse dans une cornue de verre peu fusible.

Sous l'influence de la chaleur, ce sel commence par fondre, puis bientôt sa

1. MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont obtenu pour le prix de revient de l'oxygène extrait du manganèse de Giessen les chiffres suivants :

66 kilogr. de manganèse à 27 fr. les 100 kilogr.	17fr,82
Main-d'œuvre.	1 ,19
Combustible.	2 ,72
Entretien des appareils.	0 ,50
Total.	22 ,23
Dont il faut retrancher la valeur de 58 kilogr. de manganèse rouge à 10 fr. les 100 kilogr.	5 ,80
Prix de 3410 litres d'oxygène.	16 ,43
Ou pour 1 mètre cube.	4 ,87

Les auteurs font remarquer que pour une industrie qui aurait intérêt à préparer ce gaz et qui serait à proximité d'une verrerie, d'une aciérie ou d'une usine où le manganèse fût employé dans des opérations de voie sèche, la matière première prenant, après sa calcination, une valeur plus grande qu'auparavant, pourrait n'être pas comptée dans le prix de revient. Dans ce cas, l'oxygène reviendrait à 1 fr. 34 le mètre cube ou 1 fr. le kilogramme en fabrication intermittente ; en fabrication continue le prix serait considérablement abaissé (*Ann. de chimie et de physique*, 3e série, tom. LXI, p. 114).

décomposition se produit, ce dont on est averti par un dégagement de gaz. Une portion de chlorate se décompose en effet de la matière suivante :

$$KO, Cl\,O^5 = KCl + 6\,O.$$

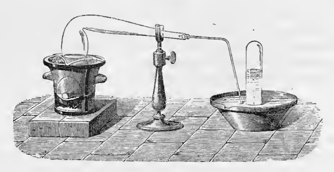


Fig. 8.

Il y a formation de chlorure de potassium et mise en liberté de tout l'oxygène du chlorate. Mais une portion de cet oxygène, au lieu de se dégager, se porte sur le sel non décomposé et le change en perchlorate :

$$KO, Cl\,O^5 + 2\,O = KO, Cl\,O^7.$$

On reconnaît que l'on est arrivé à cette phase de l'opération par le ralentissement qui se produit dans le dégagement du gaz et par le changement d'aspect de la matière contenue dans la cornue : le produit qui était parfaitement liquide devient de plus en plus épais et enfin se solidifie, bien qu'il n'y ait pas eu abaissement de la température du foyer. Le perchlorate de potasse est en effet beaucoup moins fusible que le chlorate et beaucoup plus stable, de sorte que pour en amener la décomposition il faut chauffer davantage; ce n'est guère qu'à la température du ramollissement du verre que la décomposition de ce sel est complète. Il reste en définitive du chlorure de potassium,

$$KO, Cl\,O^7 = K\,Cl + 8\,O.$$

Dans cette préparation, il faut éviter de chauffer le chlorate trop rapidement et trop fortement, car dans ce cas la décomposition pourrait se faire avec explosion.

Lorsque le chlorate de potasse a été complètement décomposé, résultat auquel on arrive facilement en chauffant ce sel dans une cornue de terre ou de fonte, 1 kilogramme de chlorate peut fournir 271 litres d'oxygène dans un grand état de pureté.

La décomposition du chlorate de potasse se produit à une température notablement plus basse et d'une façon régulière, sans passer par le perchlorate de potasse, si l'on a ajouté à ce sel environ le quart de son poids d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de fer, ou bien encore son poids d'oxyde de manganèse.

Après l'opération, ces oxydes se retrouvent inaltérés dans la cornue, mélangés au chlorure de potassium, dont il est facile de les séparer par lévigation, et par suite ls peuvent servir indéfiniment.

Toutefois, l'oxygène préparé dans ces conditions est généralement moins pur

que lorsqu'il a été obtenu avec le chlorate seul ; il renferme souvent des composés chlorés, dont il faut le débarrasser en lavant le gaz dans une dissolution de potasse.

Le mode d'action de ces oxydes, pour faciliter la décomposition du chlorate de potasse, est encore assez obscur. Cependant il semble résulter d'expériences de M. Jungfleich qu'en présence du chlorate en fusion ces oxydes passeraient à un

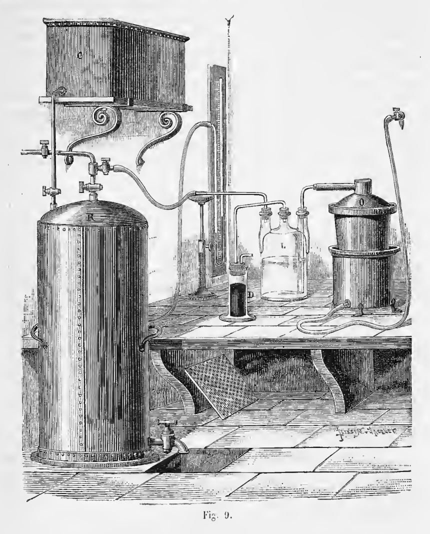


Fig. 9.

degré supérieur d'oxydation, puis seraient ramenés à leur état primitif et ainsi de suite pendant tout le temps de la décomposition du sel.

M. Jungfleich a en effet constaté que le protoxyde de manganèse, le sesquioxyde ou l'oxyde brun $Mn^3 O^4$, mélangés à du chlorate de potasse fondu à la température de 170°, donnaient naissance à du permanganate de potasse, en même temps qu'à un dégagement rapide d'oxygène, tandis que le bioxyde de manganèse ne produit le

même effet qu'au rouge, que l'oxyde de fer donne lieu à une production de ferrate et l'oxyde de chrome à celle de chromate, mais dans ce dernier cas avec dégagement de chlore et d'oxygène (*Bulletin de la Société chimique*, 1871, t. XV, p. 6).

Lorsqu'on veut préparer dans les laboratoires une quantité un peu considérable de gaz oxygène, il est commode de se servir d'une cornue en fonte (fig. 9), imaginée par M. Salleron. Cette cornue est formée de deux parties : la panse est constituée par une espèce de marmite large et peu élevée, présentant sur son pourtour une sorte de rigole. Le dôme, qui est en forme de couvercle et porte un large tube de dégagement en cuivre ou en plomb, pénètre dans la rigole ; on fait le joint chaque fois avec du plâtre. On introduit dans la cornue un mélange en parties égales de chlorate de potasse et d'oxyde rouge de manganèse.

Avec cet appareil, par suite du grand diamètre du tube de dégagement, on n'a pas à craindre les obstructions provenant de l'entraînement des matières de la cornue. Du reste, si une obstruction se produisait, ou si, le dégagement du gaz étant trop rapide, la pression devenait un peu forte, on n'aurait pas à craindre d'explosion : comme le lut en plâtre présente une résistance moindre que les parois de la cornue, c'est le lut qui cède et le couvercle se trouvant soulevé donne un libre passage au gaz.

Préparation par le chlorure de chaux. — On peut encore préparer facilement l'oxygène en chauffant au rouge sombre le chlorure de chaux de commerce :

$$\text{Ca O, Cl O} = \text{Ca Cl} + 2\,\text{O}.$$

1 kilogramme de chlorure de chaux donne de 40 à 50 litres d'oxygène, mélangé ordinairement d'un peu de chlore. On peut se débarrasser du chlore en ajoutant au chlorure de chaux dans la cornue une certaine quantité de chaux éteinte, ou encore en faisant passer le gaz dans une solution de soude caustique.

La décomposition du chlorure de chaux peut s'effectuer à une température voisine de 100° en ajoutant à la solution de ce sel quelques gouttes d'azotate de cobalt ; il se forme un précipité de sesquioxyde de cobalt qui détermine la décomposition du chlorure de chaux à cette température. L'opération peut dès lors se faire dans un ballon de verre.

Dans cette préparation, l'oxyde de cobalt peut être remplacé par le protoxyde de cuivre ou le sesquioxyde de fer, ainsi que l'a reconnu M. Bœttger.

Préparation par le sulfate de zinc. — Le sulfate de zinc, que l'on obtient comme résidu dans diverses opérations industrielles, bien desséché, peut également être utilisé pour la préparation de l'oxygène, en le chauffant au rouge vif. Ce sel se décompose de la façon suivante :

$$\text{Zn O, SO}^3 = \text{Zn O} + \text{SO}^2 + \text{O}.$$

On obtient comme résidu de l'opération de l'oxyde de zinc. L'acide sulfureux qui se dégage en même temps que l'oxygène, ainsi que de petites quantités d'acide sulfurique, qui passent toujours à la distillation, sont arrêtés en faisant barboter le gaz dans de l'eau ou mieux dans une lessive alcaline.

MM. Deville et Debray ont pu recueillir ainsi de 100 kilogrammes de sulfate de

zinc 6,8 mètres cubes d'oxygène, 51 kilogrammes d'oxyde de zinc et 22 kilogrammes d'acide sulfureux.

Extraction de l'oxygène de l'air. — L'oxygène formant le cinquième en volume de l'air atmosphérique, on a songé depuis longtemps déjà à extraire ce gaz de l'air. Mais une difficulté se présentait : nous ne connaissons aucun corps capable de s'emparer exclusivement de l'azote avec lequel l'oxygène est mélangé dans l'air ; il fallait donc employer un moyen détourné. Ce moyen, d'une manière générale, consiste d'abord à faire entrer l'oxygène de l'air dans une certaine combinaison, de laquelle on pourra ensuite le retirer dans une autre opération.

Plusieurs solutions ont été indiquées qui résolvent le problème d'une manière satisfaisante ; nous allons les passer rapidement en revue.

Disons d'abord que la question dont nous nous occupons a été pour la première fois résolue par Lavoisier, en chauffant du mercure au contact de l'air vers 360°. Ce métal absorbe peu à peu l'oxygène et l'oxyde formé, étant porté ensuite à une température plus élevée, se dédouble en mercure et oxygène que l'on peut recueillir. C'est là le principe sur lequel repose la mémorable expérience, dont nous parlerons bientôt, à l'aide de laquelle Lavoisier établit la composition de l'air atmosphérique.

Mais au point de vue de la préparation de l'oxygène, cette méthode n'est pas pratique, le mercure n'absorbant ce gaz qu'avec une extrême lenteur.

Procédé de M. Boussingault. — M. Boussingault a indiqué une méthode d'extraction de l'oxygène de l'air fondée sur les propriétés suivantes de la baryte : lorsqu'on fait passer un courant d'air, privé de son acide carbonique, sur de la baryte anhydre BaO, chauffée au rouge sombre, cette base fixe de l'oxygène et se transforme en bioxyde de baryum BaO^2 ; d'autre part, si on chauffe ce bioxyde de baryum au rouge vif, ce corps abandonne l'oxygène qu'il avait absorbé et repasse à l'état de baryte.

La baryte est une substance dont le prix est assez élevé, mais si la réaction que nous venons d'indiquer pouvait se produire indéfiniment, le procédé n'en serait pas moins très avantageux. Malheureusement, après 10 à 12 opérations, la baryte devient comme frittée et elle a perdu alors presque entièrement la propriété de se changer en bioxyde.

On peut éviter cet inconvénient en ajoutant à la baryte de la chaux, de la magnésie et une petite quantité de manganate de potasse. M. Gondolo, qui a indiqué ce perfectionnement du procédé de M. Boussingault, employait un appareil composé de 5 tubes en fonte de 0 m. 20 de diamètre et de 1 m. 20 de longueur, garnis intérieurement d'une brasque en magnésie, disposés dans une sorte de four à reverbère. Chaque tube contenait 3 kilogrammes du mélange précédent, sur lequel on envoyait, à l'aide d'une pompe de compression, de l'air privé d'acide carbonique par son passage dans une lessive alcaline, lorsque la matière était à la température du rouge sombre. Au bout d'une heure et demie environ, on arrêtait l'arrivée de l'air et, en portant les tubes au rouge vif, on recueillait l'oxygène provenant de la décomposition du bioxyde de baryum.

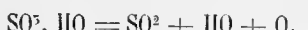
M. Gondolo a pu répéter 150 fois cette opération avec les mêmes matières, sans constater de diminution dans le rendement en oxygène.

Plus récemment, M. Boussingault a reconnu que le bioxyde de baryum se dissocie dans le vide à 450°, c'est-à-dire à la température même où la baryte absorbe l'oxygène de l'air.

Il n'est donc pas nécessaire, pour retirer l'oxygène du bioxyde, de chauffer ce corps, comme on opérait jadis, à une température élevée qui a l'inconvénient de faire perdre à la baryte la propriété de fixer l'oxygène; il suffit de le soumettre à l'action du vide, tout en maintenant la température au rouge sombre. Dans ces conditions, la baryte n'est pas altérée et peut servir indéfiniment (*Annal. de chimie et de phys.* (5), t. XIX, p. 464, 1880).

Depuis l'année dernière, MM. Brin frères ont appliqué ce procédé à l'usine de Passy pour la fabrication industrielle de l'oxygène : 100 kilogrammes de baryte donneraient à chaque opération 4 mètres cubes d'un gaz contenant 95 pour 100 d'oxygène pur, et comme on fait en moyenne 10 opérations par 24 heures, on obtiendrait donc un rendement de 40 mètres cubes de gaz par 100 kilos et par jour. Le prix de revient du mètre cube d'oxygène à l'usine de Passy serait, pour une production de 500 mètres cubes par 24 heures, de 0fr,619 par mètre cube (*Mémoires de la Société des ingénieurs civils*, 1881, p. 450).

Procédé de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray. — Ce procédé repose sur la décomposition de l'acide sulfurique ordinaire à la température du rouge en acide sulfureux, oxygène et vapeur d'eau :



$$SO^3, HO = SO^2 + HO + O.$$

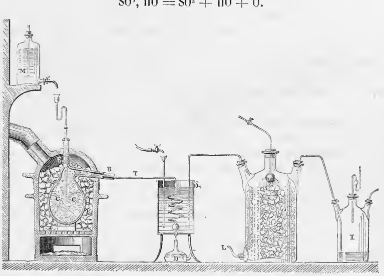


Fig. 10.

C'est bien là en réalité un mode d'extraction de l'oxygène de l'air, car, en parlant de la fabrication industrielle de l'acide sulfurique, nous verrons que cet acide résulte de l'oxydation, indirecte il est vrai, de l'acide sulfureux aux dépens de l'oxygène de l'air

Pour réaliser cette décomposition, MM. Deville et Debray employaient une cornue

(fig. 10) remplie de fragments de briques ou de feuilles de platine, disposée dans un fourneau. L'acide sulfurique provenant d'un flacon de Mariotte était amené, sous forme d'un mince filet, à l'aide d'un tube en platine, jusqu'à la partie inférieure de la cornue. Le col de cette cornue communiquait avec un serpentin en plomb, dans lequel se condensaient l'eau provenant de la décomposition de l'acide sulfurique, ainsi que la portion de cet acide non décomposé. Les gaz, formés d'oxygène et d'acide sulfureux, se rendaient de là dans un flacon laveur contenant de l'eau ou une dissolution alcaline ayant pour but d'arrêter cet acide sulfureux. Au sortir du laveur, l'oxygène était reçu dans un gazomètre.

En introduisant dans le flacon laveur une dissolution de soude caustique, la préparation de l'oxygène devient une annexe de celle des sulfite et hyposulfite de soude, composés présentant une importance industrielle assez grande.

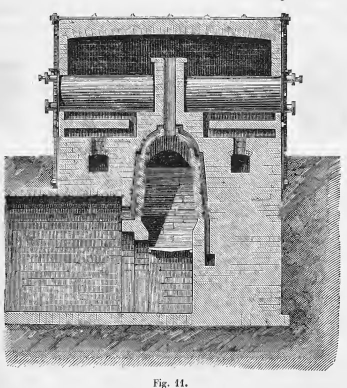


Fig. 11.

MM. Deville et Debray ont constaté qu'un kilogramme d'acide sulfurique à 60° Baumé pouvait fournir ainsi 140 litres d'oxygène, 67 grammes de cet acide ayant échappé à la décomposition.

Procédé de MM. Tessié du Motay et Maréchal. — MM. Tessié du Motay et Maréchal ont appliqué sur une assez grande échelle à l'usine de Pantin, près Paris, un procédé d'extraction de l'oxygène de l'air atmosphérique reposant sur les réactions suivantes : lorsqu'on chauffe au rouge sombre, dans un courant d'air, un

mélange de soude caustique et de bioxyde de manganèse, on donne naissance à du manganate de soude :

$$MnO^2 + NaO, HO + O = NaO, MnO^3 + HO.$$

Ce manganate, soumis à l'influence d'un courant de vapeur d'eau surchauffée vers 450°, abandonne son oxygène, en reproduisant le mélange primitif de bioxyde de manganèse et de soude caustique :

$$NaO, MnO^3 + HO = MnO^2 + NaO, HO + O.$$

Toutefois, pour que ces réactions se produisent d'une manière régulière, on a reconnu qu'il était nécessaire de mélanger aux substances précédentes une certaine quantité de protoxyde de cuivre.

Du manganate de soude, additionné d'oxyde de cuivre, était donc introduit dans des cornues en fonte, à section elliptique, disposées horizontalement dans un four

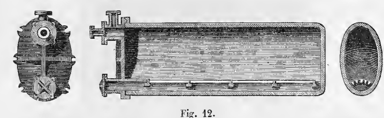


Fig. 12.

chauffé par la combustion des gaz d'un gazogène Siemens (fig. 11 et 12). Chaque cornue portait vers sa partie inférieure une sorte de grille en fonte sur laquelle reposait le manganate concassé en gros fragments. Les tampons de fermeture des cornues portaient deux tubulures, l'une, vers le haut pour l'introduction de la vapeur ou de l'air; l'autre, à la partie inférieure, débouchant au-dessous de la grille, pour la sortie de l'oxygène ou de l'azote et de la vapeur d'eau.

Dans la première partie de l'opération, on faisait arriver dans les cornues de la vapeur d'eau que l'on surchauffait vers 450° en lui faisant traverser des tuyaux en fer disposés à la partie supérieure du four dont nous venons de parler. Sous l'influence de cette vapeur, le manganate était décomposé et l'oxygène provenant de cette décomposition se rendait dans un gazomètre. Lorsque le dégagement de ce gaz se ralentissait, on passait à la seconde phase de la réaction : par une manœuvre convenable des robinets, on interrompait l'arrivée de la vapeur, et l'on envoyait dans les cornues, à l'aide d'une machine soufflante, de l'air débarrassé de son acide carbonique par son passage sur la chaux. L'azote et l'excès d'air s'échappaient alors dans l'atmosphère.

On avait rendu automatique la manœuvre alternative des robinets, qui devaient déterminer, à des intervalles de temps égaux, tantôt l'entrée de la vapeur, tantôt celle de l'air dans les cornues, d'une part, et, de l'autre, tantôt l'envoi de l'oxygène produit au gazomètre, tantôt l'évacuation de l'azote de l'air. Cette manœuvre était réglée par un culbuteur hydraulique dont chacun des compartiments mettait à se remplir le temps nécessaire à chacune des opérations dont nous venons de parler, et qui était actionné par un filet d'eau dont la vitesse était constante.

Procédé de M. Mallet. — Un autre moyen d'extraire l'oxygène de l'air a été indiqué en 1867 par M. Mallet. Ce procédé repose sur la propriété que possède le sous-chlorure de cuivre, Cu^2Cl, contenant 15 à 20 pour 100 d'eau et chauffé à 100°, d'absorber l'oxygène de l'air et de se transformer en oxychlorure, Cu Cl, Cu O lequel, lorsqu'on le chauffe à 400°, repasse à l'état de sous-chlorure, en abandonnant son oxygène.

1 kilogramme de sous-chlorure de cuivre peut ainsi fournir 28 à 30 litres d'oxygène à chaque opération.

Divers procédés d'extraction de l'oxygène de l'air, fondés sur certaines propriétés physiques de ce gaz. — L'oxygène et l'azote sont inégalement solubles dans l'eau : le coefficient de solubilité de l'oxygène est 0,04, tandis que celui de l'azote est 0,02. Il en résulte que l'air dissous dans l'eau n'a plus la composition de celui de l'atmosphère, mais contient 33 pour 100 d'oxygène et 67 pour 100 d'azote. Si, par le vide, on extrait ces gaz de l'eau, puis qu'on les mette de nouveau en présence de ce liquide, de manière que ce dernier s'en sature à une pression élevée, le gaz dissous renfermera 47,5 pour 100 d'oxygène et 52,5 pour 100 d'azote. Une nouvelle opération semblable donnera un gaz renfermant 62,5 pour 100 d'oxygène et 37,5 pour 100 d'azote, et à la huitième opération on aura de l'oxygène presque pur, ne contenant que 2, 7 pour 100 d'azote (M. Mallet).

On peut encore utiliser le pouvoir absorbant inégal du charbon pour l'oxygène et l'azote. Suivant MM. Montmagnon et de Laire, 100 litres de charbon de bois, que l'on vient d'éteindre, seraient susceptibles de condenser dans leurs pores 925 litres d'oxygène, tandis qu'ils n'absorberaient que 705 litres d'azote. Si l'on vient à mouiller ce charbon avec de l'eau pure, il s'en dégagerait 350 litres d'oxygène et 650 litres d'azote, de sorte qu'il resterait dans les pores du charbon 575 litres d'oxygène et seulement 55 litres d'azote. Il en résulterait qu'en extrayant, à l'aide du vide, ce mélange d'oxygène et d'azote condensé par le charbon mouillé, il suffirait de le faire passer sur une nouvelle quantité de charbon pour obtenir de l'oxygène presque pur (*Bullet. de la Soc. chimique*, 1869, t. XI, p. 261).

Le passage des gaz au travers d'une membrane de caoutchouc n'obéit en aucune façon à la loi de l'endosmose des gaz traversant une cloison poreuse. D'après cette loi, les quantités des différents gaz qui passent au travers d'une membrane poreuse pendant un même temps sont en raison inverse des racines carrées de leurs densités. Si donc une feuille de caoutchouc se comportait comme une membrane poreuse, en faisant filtrer de l'air au travers de cette cloison élastique on devrait obtenir un gaz plus riche en azote que l'air atmosphérique, puisque la densité de l'azote est inférieure à celle de l'oxygène. Or, M. Graham a constaté, en 1866, que si l'on forçait de l'air à traverser une pellicule de caoutchouc, en faisant le vide derrière cette membrane, l'air ainsi dialysé renfermait d'une manière constante 41,6 pour 100 d'oxygène au lieu de 21 pour 100 qui entrent dans la composition de l'air normal. Le mélange gazeux, obtenu de la sorte, est capable de rallumer une allumette que l'on vient de souffler et présentant encore une partie incandescente; en un mot, il possède des propriétés intermédiaires entre celles de l'oxygène pur et celles de l'air en ce qui concerne les phénomènes de combustion. Pour expliquer ce résultat extraordinaire, M. Graham admet que le caoutchouc aurait la pro-

priété de condenser les gaz avec une énergie telle qu'il en résulterait une liquéfaction de ces gaz dans l'intérieur de ses pores; ce serait donc, dans le cas de l'air, de l'oxygène et de l'azote liquides qui traverseraient la cloison élastique et iraient ensuite se gazéifier dans le vide de l'autre côté de cette membrane. En outre, ces deux gaz seraient inégalement absorbés et condensés par le caoutchouc, l'oxygène le serait 2,5 fois plus abondamment que l'azote et par suite traverseraient cette substance dans la même proportion (Graham, Dialyse de l'oxygène au travers du caoutchouc. *Comptes rendus*, 1866, t. LVIII, p. 471).

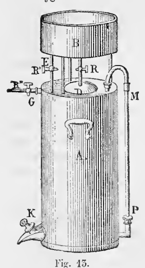


Fig. 13.

Gazomètre de laboratoire. — Lorsqu'on a besoin de recueillir une quantité un peu considérable d'oxygène ou de tout autre gaz, on fait usage d'un gazomètre. L'un de ces appareils le plus en usage dans les laboratoires est représenté figure 13. Il se compose de deux cylindres superposés, le premier, B, ouvert, sert de cuvette, l'inférieur, A, fermé de toutes parts, constitue le réservoir à gaz. Ils sont mis en communication par deux tubes munis de robinets, partant tous deux du fond de la cuvette; l'un E débouche à la partie supérieure du vase A, l'autre D se prolonge jusqu'à la partie inférieure de ce vase. Le réservoir A porte en outre deux tubulures qui sont réunies par un tube de verre MP, servant de tube indicateur du niveau de l'eau dans le cylindre, puis un ajutage G muni d'un robinet, et enfin, à sa partie inférieure, un autre ajutage K qui se ferme à l'aide d'un bouchon à vis.

Pour se servir de ce gazomètre, on commence par le remplir entièrement d'eau. A cet effet, on verse de ce liquide dans la cuvette B et on ouvre les robinets R et R'; l'eau pénètre dans le réservoir par le tube D en déplaçant l'air qui s'y trouve et qui s'échappe par le tuyau E. Quand le cylindre A est plein d'eau, on ferme tous les robinets et l'on ouvre le bouchon à vis K. L'eau du gazomètre ne peut s'écouler en raison de la pression atmosphérique qui s'exerce à la surface de l'eau dans la tubulure K. Mais si l'on introduit par cette ouverture le tube de dégagement qui amène le gaz que l'on veut recueillir, de manière que son extrémité pénètre dans le réservoir, le gaz se rendra à la partie supérieure du cylindre A et l'eau déplacée s'écoulera par la tubulure K dans une terrine sur laquelle on place le gazomètre. Lorsque le réservoir est rempli de gaz, on ferme la tubulure K et l'on peut ainsi conserver ce gaz pendant longtemps sans qu'il éprouve d'altération.

Pour remplir une éprouvette du gaz contenu dans ce gazomètre, il suffit de mettre de l'eau dans la cuvette B, de placer l'éprouvette pleine d'eau au dessus du tube E et d'ouvrir les robinets R et R', l'eau s'introduit dans le réservoir A, en déplace du gaz qui se dégage par l'ouverture E et vient se rendre dans la cloche.

Si l'on se propose d'obtenir un dégagement contenu de gaz, on ferme le robinet R' et l'on ouvre les robinets R et R'', l'eau de la cuvette tombe dans le réservoir et un jet continu de gaz s'échappe par l'ajutage latéral G.

USAGES DE L'OXYGÈNE.

Nous avons indiqué le rôle capital que joue l'oxygène de l'air dans la respiration de tous les animaux aussi bien que dans toutes les combustions.

Dans une foule d'industries chimiques, dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le blanchiment des toiles, pour ne citer que deux des plus importantes, ce gaz intervient également dans les réactions qui leur servent de bases.

Le gaz oxygène, non plus mélangé à l'azote, tel qu'il se rencontre dans l'air atmosphérique, mais à l'état de pureté, préparé par l'un des procédés que nous avons indiqués précédemment, est d'un usage assez restreint. Cependant, on l'emploie aujourd'hui pour brûler l'hydrogène ou le gaz de l'éclairage dans le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, dont on se sert pour fondre le platine et pour

produire la lumière de Drummond. Ces applications seront décrites en parlant de l'hydrogène.

En thérapeutique, les inhalations d'oxygène ont été recommandées dans la glucosurie par M. Bouchardat (*Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 543), dans le choléra par MM. Dumoulin et Sainville (*C. r.*, t. XXXIX, p. 432 et t. XLI, p. 357), comme antidote de l'éther et du chloroforme par M. Ch. Ozanam (*C. r.*, t. LI, p. 59). MM. Demarquay et Leconte l'ont conseillé dans le traitement des plaies rebelles (*C. r.*, t. LIV, p. 689).

Récemment les inhalations d'oxygène ont été employées pour combattre la gêne particulière qu'éprouvent les personnes faisant l'ascension des hautes montagnes (mal des montagnes) et surtout les aéronautes, malaise qui est dû à la diminution de la force élastique de l'oxygène dans l'air inspiré.

BIBLIOGRAPHIE.

Historique. — Œuvres de Lavoisier, publiés par M. Dumas. — Hœfer. — Histoire de la chimie.

Propriétés physiques.

Solubilité. — M. Bunsen. — Méthodes gazométriques. — Annalen der chemie und pharmacie, t. XCIV, p. 129.

Liquéfaction. — Comptes rendus, 1877, t. LXXXV, p. 1213 et 1214. — Comptes rendus, 1878, t. LXXXVI, p. 37 — Annales de chimie et de physique, septembre et février 1877.

Sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique. — M. Dumas. — Annales de chimie et de physique, t. XIV, juillet, 1878, p. 289.

Sur la dissolution de l'oxygène dans la litharge en fusion. — M. Félix Leblanc. — Annales de chimie et de physique, t. XVI, 1846, p. 480.

Spectre de l'oxygène. — M. A. Wüllner. — Annales de Poggendorf, t. CXXXV, p. 497-527.

Action physiologique de l'oxygène comprimé. — M. P. Bert. — Comptes rendus, t. LXXIV, p. 620.

Examen du rôle attribué au gaz oxygène atmosphérique dans la destruction des matières animales et végétales après la mort. — M. L. Pasteur. — Comptes rendus, t. LVI, p. 416 et 734.

Théorie de la combustion. — Combustion du charbon. — Traité élémentaire de chimie de Lavoisier, 3e édition, 1801, t. II, p. 103.

Théorie de la respiration. — Expériences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon. — Traité élémentaire de chimie de Lavoisier, 3e édition, 1801, t. II, p. 175.

Chaleur de combinaison des corps simples avec l'oxygène. — M. Berthelot. — Essai de mécanique chimique.

Préparation de l'oxygène. — MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray. — De la métallurgie du platine. — Annales de chimie et de physique, 5e série, t. LXI. — M. Jungfleich. — Bulletin de la Société chimique, 1871, t. XV, p. 6. — M. Boussingault. — Annales de chimie et de physique, 2e série, t. XXXV, p. 5. — M. Gondolo. — Comptes rendus, t. LXVI, p. 488. — M. Mallet. — Bullet. de la Société chimique, t. VII, p, 523.

Dialyse de l'oxygène au travers du caoutchouc. — M. Graham. — Comptes rendus, 1866, t. LVIII, p. 471.

OZONE

Par M. URBAIN.

HISTORIQUE.

Depuis fort longtemps, on avait remarqué l'odeur phosphorée particulière qui se répand autour des machines électriques en activité ainsi que dans les endroits où vient de tomber la foudre.

Vers 1783, Van Marum eut l'idée de faire passer une série d'étincelles électriques au travers d'un tube scellé dans lequel il avait enfermé de l'oxygène et remarqua que le gaz, sous l'influence de l'électricité, avait acquis cette même odeur dont nous venons de parler. Il vit de plus que ce gaz, outre l'odeur spéciale qu'il présentait, avait la propriété caractéristique de se combiner rapidement avec le mercure.

Cette expérience de Van Marum ne paraît pas avoir attiré l'attention de ses contemporains ; en tout cas, elle était oubliée, lorsqu'en 1840 M. Schœnbein trouva que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau par la pile possède les mêmes propriétés reconnues par Van Marum dans l'oxygène électrisé : le gaz a la même odeur et comme lui oxyde à la température ordinaire non seulement le mercure, mais beaucoup d'autres substances ; notamment il décompose l'iodure de potassium en chassant l'iode et en se combinant avec le potassium. M. Schœnbein proposa d'utiliser cette réaction pour reconnaître la présence du nouveau principe dont il venait de constater les principales propriétés et lui donna le nom d'ozone (de ὄζω, je sens), mais sans se prononcer sur sa nature. Toutefois il pensa que cet ozone devait être un produit d'oxydation de l'hydrogène supérieur à l'eau oxygénée.

Cette manière de voir fut partagée par plusieurs chimistes, entre autres MM. Williamson, Ozann et Baumert. Quant au produit odorant qui prend naissance dans l'expérience de Van Marum, on pensa qu'il pouvait être dû à la présence d'une petite quantité d'azote dans l'oxygène soumis aux étincelles électriques, et que par suite ce devait être un composé oxygéné de l'azote, probablement de l'acide azoteux.

MM. Marignac et de la Rive constatèrent qu'en soumettant à l'action de l'électricité de l'oxygène pur et sec on obtenait de l'ozone ; or il n'avait pu se produire dans ces circonstances ni un oxyde d'azote, ni un oxyde d'hydrogène. Les auteurs conclurent de cette expérience que l'ozone n'était que de l'oxygène dans un état particulier d'activité chimique imprimé par l'électricité.

Néanmoins il pouvait rester des doutes sur la légitimité de cette conclusion. Il est fort difficile d'avoir un gaz absolument pur et sec ; d'autre part la proportion d'oxy-

gène qui se transforme en ozone sous l'influence de l'électricité, proportion qu'il est facile d'apprécier au moyen de l'iodure de potassium, est toujours excessivement faible. N'était-il pas admissible que cette petite quantité d'ozone pût provenir de quelque impureté laissée dans l'oxygène ?

MM. Fremy et E. Becquerel sont parvenus à dissiper ces doutes en montrant que l'on pouvait transformer entièrement en ozone un volume donné d'oxygène préparé par une méthode quelconque. A cet effet, des corps susceptibles d'absorber l'ozone (de l'iodure de potassium ou de l'argent) furent introduits dans des tubes de verre remplis d'oxygène pur. Ces tubes, qui portaient soudés dans leurs parois des fils de platine permettant d'y faire passer des étincelles électriques, furent ensuite scellés à la lampe. On les soumit alors à l'action de l'électricité pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que l'étincelle, qui tout d'abord était très brillante, fût devenue presque invisible. A ce moment, en cassant la pointe des tubes sous l'eau, on vit le liquide se précipiter dans leur intérieur et les remplir entièrement; ce qui démontre que tout l'oxygène était devenu absorbable à froid par l'argent ou les iodures alcalins, c'est-à-dire s'était transformé en ozone (Voy. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXV).

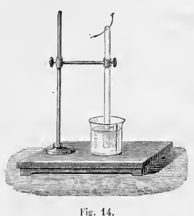


Fig. 14.

Dans ce même travail, MM. Fremy et E. Becquerel ont constaté que l'oxygène préparé par les méthodes les plus diverses, par la calcination des oxydes de manganèse, de mercure, d'argent, par la décomposition du chlorate de potasse, par celle de l'eau au moyen de la pile, enfin que ce gaz chauffé au rouge et soumis aux modes de purification les plus énergiques, acquiert les propriétés de l'ozone lorsqu'on le soumet à l'influence de l'électricité.

Ils ont montré en outre que la présence de fils de platine dans l'intérieur des tubes renfermant l'oxygène n'était nullement nécessaire à la production de l'ozone. En effet du papier amidonné et ioduré, enfermé dans un tube de verre scellé rempli d'oxygène pur et sec, bleuit lorsqu'on fait jaillir des étincelles venant lécher extérieurement la surface du tube, et cependant la coloration n'a pas lieu si l'on remplace dans le tube l'oxygène par un autre gaz tel que l'hydrogène.

Tous ces faits démontrent que le pouvoir oxydant de l'oxygène électrisé n'est pas dû à la présence d'un corps étranger contenu dans ce gaz.

Enfin M. Andrews fut conduit à formuler la même conclusion en constatant que l'ozone était détruit par la chaleur et repassait à l'état d'oxygène absolument pur sans qu'il fût possible de constater dans ce gaz la présence de la moindre trace d'eau ou d'azote. En outre, il démontra que dans l'électrolyse de l'eau il ne se forme pas d'oxyde d'hydrogène, mais seulement une petite quantité d'ozone.

De toutes les recherches dont nous venons de parler, il résulte donc que le corps désigné sous le nom d'ozone par M. Schœnbein n'est autre chose qu'une modification allotropique de l'oxygène.

Les travaux publiés ultérieurement sur l'ozone ont eu pour but de déterminer en quoi consistait cette modification éprouvée par l'oxygène. MM. Andrews et Tait annoncèrent que l'ozone devait avoir une densité beaucoup plus considérable que l'oxygène ordinaire et M. Soret, par des expériences très ingénieuses, parvint à fixer cette densité.

Par suite, l'ozone est considéré aujourd'hui comme de l'oxygène condensé.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'ozone est doué d'une odeur particulière très pénétrante ; c'est celle qu'émet le phosphore s'oxydant au contact de l'air humide. La présence d'un millionième d'ozone dans de l'air suffit pour donner à celui-ci une odeur appréciable.

La saveur de l'ozone rappelle celle du homard.

Lorsque de l'air renferme quelques centièmes d'ozone, on doit éviter de le respirer, car il déterminerait bientôt une inflammation des voies respiratoires.

L'ozone, tel qu'on l'obtient d'ordinaire, possède dans l'oxygène une si faible tension (55mm au plus) que ses propriétés physiques sont connues très imparfaitement.

Dans ces derniers temps MM. P. Hautefeuille et Chappuis sont parvenus à préparer un mélange très riche en ozone en soumettant à l'action des effluves électriques l'oxygène refroidi à la température de — 23°. Ils ont fait passer le gaz dans le réservoir de l'appareil Cailletet maintenu à cette basse température et l'ont ensuite soumis à une forte pression en y refoulant du mercure refroidi à 0°. Le contact de ce mercure n'appauvrit pas le mélange gazeux en ozone autant qu'on pouvait le craindre, parce qu'il se forme à la surface du métal une sorte de vernis qui en limite l'action, et, pour éviter l'échauffement du gaz par la compression, celle-ci doit être produite lentement.

Dès les premiers coups de piston, on constate que le tube capillaire du réservoir prend une couleur bleu d'azur ; cette coloration devient d'autant plus intense que le volume du gaz est plus réduit et lorsque la tension de l'ozone a atteint plusieurs atmosphères, le tube est bleu indigo.

On peut plus simplement observer cette coloration de l'ozone en soumettant de l'oxygène à l'influence des effluves à la température ordinaire et en comprimant ce gaz à 10 atmosphères dans un tube de petit diamètre refroidi à — 23°.

L'oxygène ozoné sortant de l'appareil à effluves peut même, sans avoir supporté aucune compression, présenter une coloration bleue sensible à la condition de se rendre dans un tube de 1 mètre de longueur, qui devra être interposé dans le sens de cette longueur entre l'œil de l'observateur et une surface blanche. (*Comptes rend. de l'Acad.*, t. XCI, p. 522, 1880).

L'ozone est donc caractérisé non seulement par son odeur, mais par sa couleur bleue, puisque pour toutes les tensions on peut la constater, à la condition d'examiner le gaz sous une épaisseur suffisante.

MM. Hautefeuille et Chappuis attribuent à l'ozone un rôle important dans la coloration du ciel.

M. Chappuis a examiné le spectre d'absorption de l'oxygène ozonisé par l'effluve électrique ; il y a constaté la présence de onze bandes obscures bien nettes dans la

partie ordinairement visible du spectre. Comparant celles-ci aux bandes telluriques, l'auteur a pu constater de nombreuses coïncidences : Ainsi, dans l'orangé, correspondance d'une bande avec la raie α signalée par Angström. Ce dernier indique entre la raie D et la raie α une bande qui s'étend de 606 à 613 et d'autre part dans le jaune, vers la raie D, une bande d'absorption qui s'étend de 5681 à 5812 et qu'il désigne par la lettre δ ; or le spectre d'absorption de l'oxygène ozoné présente des bandes qui coïncident avec une partie de celles dont nous venons de parler (*Comptes rend. de l'Acad.*, t. XCI, p. 985, 1880).

Lorsque après avoir comprimé à 75 atmosphères l'oxygène ozoné obtenu à —23° on le laisse se détendre subitement, on voit se produire dans le tube de l'appareil Cailletet un épais brouillard blanc, indiquant une liquéfaction ou une solidification du gaz sous l'influence du froid résultant de cette détente. On sait que pour observer ce brouillard avec l'oxygène enfermé dans le même appareil, il a fallu comprimer ce gaz jusqu'à 300 atmosphères. On peut en conclure que l'ozone est beaucoup plus facilement liquéfiable que l'oxygène.

MM. Hautefeuille et Chappuis, qui ont fait ces observations, ont comparé la façon dont se comportent des mélanges en proportions égales d'oxygène et d'ozone d'une part, d'oxygène et d'acide carbonique de l'autre, lorsqu'on les soumet à l'action d'une pression énergique dans l'appareil Cailletet. Ils ont constaté que la détente doit être sensiblement plus forte avec l'ozone qu'avec l'acide carbonique pour que l'on commence à apercevoir un brouillard. Ils déduisent de là que l'ozone serait un peu moins facile à liquéfier que l'acide carbonique.

Néanmoins ne pouvant accroître suffisamment la proportion d'ozone dans l'oxygène ozoné fourni par le tube à effluves pour diminuer le retard considérable qu'une forte proportion d'un gaz permanent fait éprouver à la liquéfaction, MM. Hautefeuille et Chappuis ont eu l'idée d'ajouter à l'oxygène ozoné de l'acide carbonique et de comprimer ce mélange dans un tube capillaire maintenu à —23°. Une compression lente permet d'obtenir un liquide se séparant du gaz par un ménisque ; ce liquide n'est pas incolore comme l'est l'acide carbonique liquéfié : il est franchement bleu, sa nuance ne paraît pas différer de celle du gaz qui le surmonte. Si l'on vient à détendre légèrement les gaz et à les comprimer immédiatement, on voit au-dessus du mercure une colonne liquide bleu d'azur, beaucoup plus colorée que le gaz. Le froid produit par la détente a déterminé un nuage abondant, formé d'acide carbonique et d'ozone liquéfiés, car ce dernier corps est alors refroidi à une température inférieure à son point critique, et l'acide carbonique liquide recueille une partie de cet ozone. Ce qui prouve que les choses se passent ainsi, c'est que la coloration du liquide diminue et qu'au bout de quelques minutes le liquide et le gaz ont repris la même nuance. L'ozone recueilli tout d'abord par l'acide carbonique liquide se diffuse, l'atmosphère du tube ne contenant pas la vapeur d'ozone à l'état de saturation (*Comptes rend.* t. XCI, p. 115, 1880).

D'après M. Carius, un litre d'eau à 0°, agité avec l'oxygène ozoné, provenant de l'électrolyse de ce liquide, serait susceptible de dissoudre 4 à 5 ^{cc} d'ozone.

M. R. Leeds, après avoir agité de l'eau avec de l'oxygène ozoné, aurait pu avec ce liquide oxyder de l'argent, et transformer du sulfure de plomb en peroxyde de plomb et acide sulfurique libre (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 1851).

Suivant M. Berthelot, l'ozone serait à peu près insoluble dans l'eau. Ayant fait

barboter dans 10^{cc} d'eau quelques litres d'un gaz renfermant 0^{gr},060 d'ozone au litre, puis ayant agité avec de l'éther et ajouté de l'acide chromique, M. Berthelot n'a pas obtenu d'acide perchromique, ce qui, pour lui, prouverait l'insolubilité de l'ozone dans l'eau (*Ann. de chimie et de phys.* (5), t. XXI, 1880).

Il se dissout dans les essences de térébenthine et de cannelle, ainsi que dans les solutions de protochlorure d'étain suffisamment étendues pour ne pas fixer l'oxygène ordinaire.

L'ozone a un pouvoir absorbant très grand pour la chaleur rayonnante, tandis que l'oxygène ordinaire en possède un excessivement faible, ainsi que l'a démontré M. Tyndall, et cependant ce physicien a opéré avec de l'oxygène ne contenant que des traces excessivement faibles d'ozone (voir *la Chaleur* de John Tyndall, 2e édition française, p. 35).

M. Henri Becquerel a fait récemment des recherches sur le magnétisme spécifique de l'ozone. Il a trouvé que ce gaz est plus magnétique que l'oxigène et que le rapport du magnétisme spécifique de l'ozone à celui de l'oxygène est très notablement plus grand que le rapport des densités (*C. r.*, t. XCII, p. 348, 1881).

L'ozone doit être rangé, ainsi que l'a montré M. Berthelot parmi les corps endothermiques, et, comme tel, est facilement décomposable.

Aussi lorsqu'on veut soumettre l'oxygène ozoné à une forte pression, faut-il opérer la compression lentement et refroidir le gaz sous peine de détruire l'ozone. Lorsque le gaz est comprimé brusquement, l'ozone se décompose avec dégagement de chaleur et de lumière et donne lieu à une forte détonation accompagnée d'un éclair jaunâtre (*Comptes rend. de l'Acad.*, t. XCI, p. 524, 1880).

Sous l'influence de la chaleur, l'ozone repasse à l'état d'oxygène ordinaire. Cette transformation se produit lentement à 100°; elle est au contraire rapide et complète vers 250°. Après la décomposition, on constate un accroissement du volume du gaz, qui est moitié du volume de l'ozone que celui-ci renferme.

Un certain nombre de corps de natures très diverses jouissent de la propriété de ramener, même à la température ordinaire et sans subir de changement appréciable, l'ozone à l'état d'oxygène. Tels sont le ruthénium, le rhodium, le platine et l'iridium.

Il suffit de faire passer lentement un courant d'air ozonisé sur du noir de platine contenu dans un tube de petit diamètre pour que le gaz perde entièrement son odeur caractéristique; le résultat est le même que si l'on eût fait passer ce gaz à travers un tube convenablement chauffé (M. Schœnbein).

L'ozone est également décomposé par les peroxydes de manganèse et de plomb, par l'oxyde de cuivre et l'argent sec. On constate la même décomposition lorsqu'on agite ce gaz avec des solutions alcalines concentrées. En présence de l'eau oxygénée, l'ozone redevient oxygène ordinaire en décomposant une quantité d'eau oxygénée susceptible de fournir un volume d'oxygène égal à celui de l'ozone détruit (M. Schœnbein).

Constitution et densité de l'ozone. — Lorsqu'on soumet de l'oxygène contenant une certaine proportion d'ozone à l'action de la chaleur, on constate une augmentation de volume au moment où l'ozone repasse à l'état d'oxygène ordinaire, et cette augmentation de volume est précisément égale à la proportion du gaz qui aurait pu être absorbée par de l'iodure de potassium.

En rapprochant ce fait des deux suivants :

1° Lorsqu'on électrise de l'oxygène, et qu'une portion de ce gaz se transforme en ozone, il y a diminution de volume ;

2° Quand cet oxygène ozoné est mis en présence de l'iodure de potassium, l'ozone disparaît et cependant le volume du gaz ne change pas ;

M. Soret a proposé, afin d'expliquer ces résultats, de considérer la molécule d'ozone comme formée de trois atomes OO, O, la molécule d'oxygène ordinaire étant formée de deux atomes OO. On voit, en effet, si on admet cette constitution de l'ozone, que celui-ci, renfermant son volume d'oxygène ordinaire, si on le traite par l'iodure de potassium, peut perdre un atome d'oxygène sans changer de volume, et que, d'autre part, si on le décompose par la chaleur, son volume augmentera de moitié.

S'il en est ainsi, la densité de l'ozone doit être évidemment 1,5 fois celle de l'oxygène. C'est ce point que M. Soret a cherché à vérifier.

La détermination directe de la densité de l'ozone n'est pas possible, puisque, loin de savoir préparer ce gaz à l'état de pureté, les différents procédés dont nous parlerons bientôt ne nous permettent d'obtenir qu'un gaz contenant à peine quelques centièmes d'ozone. Il fallait donc avoir recours à des moyens détournés.

Certaines essences, notamment celles de térébenthine et de cannelle, mises en présence de l'oxygène ozoné, déterminent la disparition de l'ozone, comme le fait l'iodure de potassium, mais en même temps on constate une diminution dans le volume du gaz, ce qui n'a pas lieu avec ce dernier réactif. Dès lors, on peut admettre que ces essences absorbent l'ozone en nature, sans le décomposer.

Or, si l'on fait passer de l'oxygène ozoné dans deux ballons placés sur l'eau et qu'après avoir mesuré le volume du gaz introduit dans chacun d'eux, on absorbe l'ozone contenu dans le premier à l'aide de l'une des essences précédentes, tandis qu'on détruise par la chaleur l'ozone du second, nous aurons d'une part la diminution de volume déterminée par l'essence, c'est-à-dire la quantité d'ozone contenue dans le gaz, et d'autre part l'augmentation de volume résultant de la destruction par la chaleur de cette même quantité d'ozone.

M. Soret a trouvé ainsi que l'augmentation de volume dans le second ballon était la moitié du volume de l'ozone contenu dans le gaz dont il s'était servi dans ces expériences. Ce qui vérifie bien la valeur indiquée précédemment pour la densité de l'ozone (*Comptes rendus*, t. LVII, p. 604).

La seconde méthode, imaginée par M. Soret, pour vérifier cette densité théorique de l'ozone, repose sur un principe tout différent.

M. Graham a montré que lorsque deux gaz à la même pression sont séparés par une cloison percée d'une petite ouverture, la vitesse de diffusion de ces fluides au travers de l'ouverture est en raison inverse de la racine carrée de leur densité.

Dans les expériences de M. Soret, les deux gaz qu'il a mis en présence sont : l'un de l'oxygène pur, l'autre un mélange, tantôt d'oxygène et d'ozone, tantôt d'oxygène et de chlore, tantôt enfin d'oxygène et d'acide carbonique, ces derniers gaz, chlore et acide carbonique, étant employés dans des proportions analogues à celle que l'on trouve pour l'ozone dans l'oxygène ozoné, fourni par les différentes méthodes que l'on peut employer.

Or la densité du chlore est 2,44 et celle de l'acide carbonique 1,529; celle de l'ozone, si elle est réellement représentée par le nombre 1,658, est donc très peu

supérieure à celle de l'acide carbonique et inférieure à celle du chlore. Par suite, la vitesse de diffusion de l'ozone doit être notablement plus grande que celle du chlore et très voisine de celle de l'acide carbonique, mais un peu plus faible. Ce sont précisément les résultats obtenus par M. Soret : en déterminant la quantité v du gaz mélangé à l'oxygène qui a passé par diffusion au travers de l'orifice, et connaissant d'autre part le volume V de ce gaz qui a été introduit dans l'un des vases, on a calculé dans les différentes opérations le rapport $\frac{v}{V}$, rapport qui reste sensiblement constant, quel que soit V, pourvu que le temps de la diffusion soit toujours le même. Pour le chlore, la moyenne des expériences a donné pour ce rapport 0,227 ; avec l'acide carbonique 0,291 ; enfin avec l'ozone 0,280.

Le chiffre de 1,658 pour la densité de l'ozone s'accorde donc bien avec les résultats de ces déterminations[1] (M. Soret. Recherches sur la densité de l'ozone. *Ann. de chim. et de phys.*, 4[e] série, t. XIII, p. 257).

1. Si on laisse écouler un gaz dans le vide, au travers d'un orifice en mince paroi de section ω pendant un temps θ, on sait que le poids p de gaz écoulé durant ce temps est :

$$p = \omega v \theta D,$$

v étant la vitesse d'écoulement du gaz, D son poids spécifique à la température t et à la pression H. Si nous désignons par V le volume total du gaz et par P son poids, comme $P = VD$, on a :

$$\frac{p}{P} = \frac{\omega v \theta}{V}.$$

Pour un autre gaz dont le poids spécifique serait D′, occupant le même volume V, dans les mêmes conditions de température et de pression, ce gaz traversant le même orifice pendant le même temps θ, on aurait la relation analogue :

$$\frac{p'}{P'} = \frac{\omega v' \theta}{V},$$

d'où

$$\frac{\frac{p}{P}}{\frac{p'}{P'}} = \frac{v}{v'} \quad \text{ou} \quad \frac{v}{v'} = \frac{p}{p'} \times \frac{P'}{P}.$$

Mais, d'après la loi de Bunsen, nous avons aussi

$$\frac{v}{v'} = \frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D}}$$

donc

$$\frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D}} = \frac{p}{p'} \times \frac{P'}{P}.$$

Par suite, si on peut déterminer p, p', P et P′ et si on connait $\sqrt{D}$ on pourra en déduire $\sqrt{D'}$.

Cette relation, qui s'applique à l'écoulement des gaz dans le vide, M. Soret a vérifié qu'elle était aussi applicable à la diffusion des gaz dans un autre gaz, en opérant de la manière suivante :

Deux capacités A et B sont séparées par une cloison portant une ouverture que l'on peut fermer à l'aide d'une soupape. Le compartiment A contient du chlore, B de l'oxygène, par exemple. On a laissé la soupape ouverte pendant un temps θ, puis on l'a fermée. On a analysé le gaz contenu dans B, on a trouvé qu'il renfermait un poids p de chlore.

On a refait une autre expériences dans les mêmes conditions de température et de pression, en remplaçant le chlore par l'acide carbonique et en laissant la diffusion se produire pendant le même temps θ ; on a trouvé qu'il était passé un poids p' de ce gaz. Connaissant d'autre part les poids P et P′ des gaz sur lesquels on avait opéré, on a pu vérifier que l'on avait :

$$\frac{p}{p'} \times \frac{P'}{P} = \frac{\sqrt{D'}}{\sqrt{D}},$$

D et D′ étant les poids spécifiques du chlore et de l'acide carbonique.

Dès lors, M. Soret a introduit dans le compartiment A de l'oxygène ozoné dont il avait déterminé

L'ozone, nous l'avons déjà dit, doit être rangé parmi les corps dits endothermiques, caractérisés par cette propriété d'absorber de la chaleur au moment de leur formation et par suite d'en dégager lorsqu'ils se détruisent.

M. Berthelot a mesuré la quantité de chaleur que l'ozone dégage au moment de sa destruction en faisant agir ce gaz sur une dissolution d'acide arsénieux au sein d'un calorimètre. Au contact de ce corps, l'ozone est en effet détruit et repasse à l'état d'oxygène ordinaire ; en même temps l'acide arsénieux se transforme en acide arsénique.

M. Berthelot avait préalablement déterminé par voie indirecte la quantité de chaleur correspondant à la transformation d'un équivalent d'acide arsénieux en acide arsénique : cette quantité est égale à $+ 19,6$ calories.

D'autre part, le poids de l'ozone, qui agit sur l'acide arsénieux, a été calculé en admettant, comme l'ont fait MM. Soret et Brodie, que ce poids est triple de celui de l'oxygène absorbé par l'acide arsénieux pour devenir acide arsénique.

Or la fixation de 8^{gr} d'oxygène par l'acide arsénieux, lesquels correspondent à la destruction de 24^{gr} d'ozone O^3, a dégagé dans le calorimètre $+ 34,4$ calories. Il en résulte que la décomposition d'un équivalent d'ozone $= O^3 = 24^{gr}$ dégage $34,4 - 19,6 = 14,8$ calories.

Telle serait la quantité de chaleur absorbée par l'ozone au moment de sa formation et qui deviendrait libre au moment de sa métamorphose en oxygène ordinaire ; ce qui expliquerait qu'en présence des corps oxydables l'ozone ait une activité supérieure à celle de l'oxygène non condensé.

Cette absorption de chaleur, au moment de la formation de l'ozone, est d'autant plus remarquable, comme le fait observer M. Berthelot, que cette absorption de chaleur est accompagnée d'une condensation du gaz générateur, et qu'ordinairement un dégagement de chaleur est la conséquence de toute condensation.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Les propriétés oxydantes de l'ozone sont beaucoup plus énergiques que celles de l'oxygène ordinaire, lorsque ce gaz est humide.

Ainsi il oxyde l'iode.

S'il est sec, c'est de l'acide iodeux qui prend naissance, s'il est humide, c'est de l'acide iodique (M. Ogier).

L'ozone humide oxyde également à froid les métaux tels que le fer, le zinc, le mercure. Il en est de même de l'argent, sur lequel l'oxygène n'a aucune action : si

la teneur en ozone, il l'a laissé diffuser pendant un temps θ ; π étant le poids total d'ozone contenu dans A et π' le poids de ce gaz qui s'est diffusé au bout de ce temps, appelant x la densité de l'ozone, on a, en comparant au chlore :

$$\frac{\sqrt{x}}{\sqrt{D}} = \frac{p}{\pi'} \times \frac{\pi}{P}$$

et en comparant à l'acide carbonique :

$$\frac{\sqrt{x}}{\sqrt{D'}} = \frac{p'}{\pi'} \times \frac{\pi}{P'},$$

relations qui permettent de calculer x.

l'on introduit dans un flacon rempli d'oxygène ozoné une lame d'argent, bien décapée au moyen d'acide azotique, puis lavée à grande eau, on voit bientôt cette lame se recouvrir d'une couche noire d'oxyde d'argent. L'expérience réussit plus sûrement en faisant rougir la lame d'argent sur un bec de Bunsen et la plongeant dans le flacon d'oxygène ozoné humide lorsqu'elle est encore chaude.

M. Schœnbein avait indiqué que l'ozone se combinait directement avec l'azote en présence des alcalis pour former des azotates. M. Berthelot, qui a repris ces expériences, en prenant les plus grandes précautions pour écarter toute cause d'erreur, n'est pas parvenu à constater cette combinaison (*Comptes rend.*, 8 janvier 1877).

MM. P. Hautefeuille et Chappuis ont constaté récemment que les effluves électriques, assez intenses pour faire beaucoup d'ozone en peu de temps, et qui cependant n'atteignent pas les tensions nécessaires à la formation d'acide hypoazotique dans un mélange d'oxygène et d'azote, jouissent de la propriété d'engendrer aux dépens de ce mélange un composé oxygéné de l'azote instable, qu'ils ont nommé *acide pernitrique* et dont on peut déceler la présence à l'aide du spectroscope.

En effet le spectre observé en interposant une colonne de deux mètres remplie du mélange gazeux obtenu dans ces conditions possède toutes les larges bandes d'absorption caractéristiques de l'ozone, et de plus des raies fines et très noires dans le rouge, l'orangé et le vert.

L'azote électrisé, les acides azoteux, hypoazotique et azotique anhydres ne présentent pas ce spectre.

Si l'on fait barboter les gaz qui donnent ces deux spectres dans l'eau, cette eau devient acide et le gaz ne présente plus que le spectre de l'ozone. Le spectre qui a disparu appartient donc à un composé anhydre acide ou susceptible d'engendrer un acide.

Le mélange gazeux précédent se décompose rapidement au rouge en donnant de l'acide hypoazotique. Le spectroscope permet de suivre le phénomène : les bandes de l'ozone et les bandes nouvelles sont graduellement remplacées par les bandes qui caractérisent l'acide hypoazotique et qui persistent seules. La décomposition est lente à la température ordinaire ; suivie au spectroscope, elle présente une particularité remarquable. On constate une période de vingt-quatre à quarante-huit heures pendant laquelle les bandes du corps nouveau ont totalement disparu, sans qu'il y ait trace d'acide hypoazotique; puis cet acide apparaît lentement et la décomposition est terminée au bout de quelques jours. De ces faits on peut conclure que l'acide pernitrique se décompose d'abord en oxygène et acide azotique anhydre, qui à son tour se décompose en acide hypoazotique et oxygène.

M. Berthelot avait observé précédemment que l'acide hypoazotique soumis à l'action de l'effluve en présence de l'oxygène devenait incolore. On peut constater que le gaz présente alors les bandes caractéristiques de l'acide pernitrique et que celles de l'acide hypoazotique ont complètement disparu.

MM. Hautefeuille et Chappuis ont remarqué que pour donner naissance à l'acide pernitrique il n'était pas nécessaire de soumettre le mélange d'oxygène et l'azote à l'action de fortes décharges. Ils ont fait passer ce mélange dans un tube à effluves à surfaces concentriques distantes de 2 millimètres, actionné par une bobine de Ruhmkorff de 6 centimètres de longueur. L'ozone produit dans ces conditions est en si faible proportion que le gaz examiné au spectroscope sous une épaisseur de 2 mètres ne donne pas les bandes d'absorption caractéristiques de l'oxygène élec-

trisé, et cependant on aperçoit, vaguement il est vrai, la plus intense des bandes du spectre de l'acide pernitrique. En augmentant progressivement la tension électrique, on constate que la proportion de l'acide pernitrique formé croît assez régulièrement. La formation de ce composé semble donc suivre une marche analogue à celle de la production de l'ozone, et l'analogie peut être considérée comme complète si l'on admet que l'acide hypoazotique obtenu à partir d'une certaine tension est un produit de réaction secondaire. Une très forte effluve ou encore les étincelles électriques détermineraient bien la formation de l'acide pernitrique, mais en même temps elles occasionneraient une élévation de température telle que la décomposition de ce produit en acide hypoazotique serait rapide.

L'acide pernitrique, en effet, qui n'est stable à aucune température, se décompose complètement et en quelques instants à 130°, en donnant de l'acide hypoazotique et de l'oxygène. C'est le résultat auquel on arrive en chauffant artificiellement le gaz que l'on a soumis à l'influence d'effluves capables de produire de l'acide pernitrique. Ainsi, on peut, en soumettant le mélange d'oxygène et d'azote à l'action de décharges électriques d'une tension donnée, obtenir suivant la température de l'acide pernitrique ou de l'acide hypoazotique.

Nous venons de voir que des effluves correspondant à des tensions assez faibles peuvent fournir de l'acide azotique, produit ultime de la décomposition de l'acide pernitrique. Mais, pour pouvoir appliquer ces données à l'explication des phénomènes de nitrification qui se produisent autour de nous, il fallait s'assurer que la vapeur d'eau ne s'oppose pas à la formation de l'acide pernitrique; or les bandes caractéristiques de ce corps ne se retrouvent plus dans l'ozone préparé avec de l'air incomplètement desséché. Toutefois, quand on fait passer à la température ordinaire plusieurs litres d'air dans l'appareil à effluves, les parois du tube sont recouvertes d'un léger enduit acide qui fume fortement dans l'air humide. Il se produit donc dans ce cas un acide qui possède une tension de vapeur très sensible. En opérant avec de l'air saturé d'humidité et surtout dans un courant de vapeur d'eau de façon à laver constamment l'appareil à effluves maintenu à 100° environ, MM. Hautefeuille et Chappuis ont encore recueilli de notables quantités d'acide nitrique. La production de cet acide est donc possible dans ces conditions variées (*Comptes rend.*, t. XCII, p. 80 et 134, 1881).

L'ozone fait passer certains acides à un degré supérieur d'oxydation : c'est ainsi qu'il transforme les acides sulfureux et arsénieux en acides sulfurique et arsénique.

Il décompose les hydracides en formant de l'eau et mettant en liberté le métalloïde qui était uni à l'hydrogène ou même en l'oxydant à son tour. On peut mettre le fait en évidence pour l'acide chlorhydrique en faisant arriver un courant d'oxygène odorant dans une dissolution de cet hydracide, dans laquelle on a plongé une feuille d'or. Bientôt la liqueur se colore en jaune par suite de la formation du chlorure d'or.

L'acide sulfhydrique, sous l'influence de l'ozone, donne de l'acide sulfurique.

Mis en présence du gaz ammoniac, l'ozone oxyde immédiatement les deux éléments qui entrent dans sa constitution : il y a formation d'eau et d'acide azoteux et azotique qui s'unissent à l'excès du gaz alcalin :

$$2AzH^3 + 8\quad O = AzH^4O,AzO^5 + 2HO.$$

Il suffit de verser quelques gouttes d'une solution ammoniacale dans un flacon rempli d'oxygène ozoné pour apercevoir celui-ci se remplir de suite d'épaisses fumées blanches d'azotate et d'azotite d'ammoniaque.

Le phosphure d'hydrogène gazeux, sur lequel l'oxygène ordinaire n'a pas d'action à la température ambiante, est immédiatement oxydé par l'ozone dans ces conditions avec émission de lumière visible dans l'obscurité et production de vapeurs blanches d'acide phosphorique.

L'ozone transforme aussi à la température ambiante le protoxyde de potassium en peroxyde KO^3, le protoxyde de plomb en minium, le protoxyde de thallium en peroxyde, etc.

L'action oxydante de l'ozone sur un grand nombre de sels n'est pas moins remarquable. Sous son influence, certains sulfures, ainsi que l'hyposulfite de soude, sont changés en sulfates : le sulfure de plomb noir se transforme en sulfate qui est blanc; le ferrocyanure de potassium est changé en ferricyanure; les sels de protoxyde de fer, ceux de cobalt et de nickel laissent précipiter une poudre brune qui est un peroxyde.

L'ozone détermine de même dans les sels de protoxyde de manganèse la formation d'un précipité brun d'hydrate de peroxyde; sa composition, d'après M. Maquenne, est $HO,2MnO^2$. Mais comme l'a montré récemment ce chimiste, en faisant varier la nature des solutions, on peut obtenir d'autres produits, notamment l'acide permanganique. Ainsi, avec une dissolution de sulfate de protoxyde de manganèse, maintenue neutre, étendue ou concentrée, on n'obtient que ce peroxyde; mais si on acidule la liqueur de façon qu'elle contienne 10 pour 100 du poids de la dissolution en acide libre, il ne se forme plus de précipité; la liqueur rougit et le spectroscope y indique les raies caractéristiques des permanganates. Lorsque la portion d'acide sulfurique dépasse 30 pour 100, la liqueur se colore encore fortement, mais ne donne plus de raies; il s'est formé du sulfate de peroxyde de manganèse.

Avec l'azotate et le chlorure de manganèse, on observe des phénomènes analogues : neutre, le sel précipite par l'ozone; acidulé, il donne de l'acide permanganique; avec plus d'acide, il ne se forme plus d'acide permanganique, mais un sel de peroxyde.

En résumé l'ozone détermine facilement la transformation du protoxyde de manganèse en acide permanganique, ce qui est conforme à la théorie thermique; car la réaction

$$2\,(SO^3,MnO) + 5\,(O^3) + 3HO = 2\,(SO^3,HO) + Mn^2O^7,HO + 5\,(O^2)$$

dégage en dissolution étendue 41,2 calories, d'après les données fournies par MM. Berthelot et Thomsen.

La transformation est complète, ce qu'il est facile de vérifier par l'expérience suivante : on partage en deux parties égales une dissolution très étendue de permanganate de potasse légèrement acidulée par l'acide sulfurique; on décolore l'une des liqueurs par l'acide arsénieux ou l'acide oxalique, puis on la soumet à l'action de l'ozone. Bientôt elle a repris exactement sa teinte primitive, ce dont on peut s'assurer en la comparant à la seconde portion du liquide primitif.

Quant aux autres réactions produites par l'ozone sur les sels de protoxyde de manganèse, elles sont exothermiques à partir de ces sels et de l'acide permanganique; on peut les reproduire toutes en ajoutant du permanganate de potasse en

poudre aux différentes liqueurs précédentes : les raies de l'acide permanganique persistent dans les dissolutions qui les produisent au contact de l'ozone ; elles disparaissent dans les autres, en donnant un précipité de peroxyde ou un sel de sesquioxyde, suivant que les liquides sont neutres ou au contraire fortement acidulés.

La précipitation des sels de protoxyde de manganèse par l'ozone peut donc être considérée comme le résultat d'une action secondaire qui s'exerce entre le sel non encore transformé et l'acide permanganique produit par l'oxydation immédiate (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 795, 1882).

L'iodure de potassium, soumis à l'action de l'ozone, est décomposé : il y a formation de potasse et mise en liberté d'iode, ainsi que l'a constaté le premier M. Schœnbein :

$$IK + O + HO = KO,HO + I.$$

La liqueur préalablement neutre devient alcaline et se colore en jaune ou en rouge foncé par suite de la dissolution de l'iode qui a pris naissance dans l'iodure de potassium.

Cette réaction permet de mettre en évidence les plus faibles quantités d'ozone. En effet l'iode libre jouit de la propriété de colorer en bleu intense une dissolution d'amidon. Si donc on ajoute à cette dissolution un peu d'iodure de potassium, il suffira d'une trace d'ozone agissant sur cette liqueur pour mettre en liberté une petite quantité d'iode, laquelle bleuira aussitôt l'amidon.

Un excès d'ozone peut faire disparaître cette coloration, car dans ce cas l'iode passe à l'état d'acide iodique, qui n'a plus d'action sur l'amidon :

$$KI + 6 \quad O = KO,IO^5.$$

L'ozone oxyde avec non moins d'énergie les substances organiques. Il transforme rapidement l'alcool en aldéhyde et acide acétique. Il décolore la plupart des matières colorantes d'origine organique, notamment le tournesol, le campêche, le sulfate d'indigo.

Il détruit le liège et le caoutchouc. Par suite, dans la préparation de ce gaz, on devra se servir d'appareils ne portant pas de bouchons faits avec ces substances.

L'ozone transforme l'éthylène et le formène en acide formique.

Il attaque aussi vivement la benzine, en donnant des produits acides (acides formique et acétique) et d'après MM. Houzeau et A. Renard, un corps solide, gélatineux, que ces chimistes ont nommé l'*ozobenzine*. Ce corps, desséché dans le vide, est blanc, amorphe, éminemment explosible, s'altère assez vite même dans le vide, et se dissout dans l'eau en se décomposant (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 572). Si l'ozone renferme de l'acide pernitrique, au contact de la benzine il donne facilement la nitrobenzine.

M. Berthelot, en faisant passer, pendant plusieurs heures, un courant d'oxygène sec fortement ozoné dans de l'éther anhydre, jusqu'à ce que tout l'éther ait disparu par évaporation, a obtenu un liquide dense, sirupeux, qui est le peroxyde d'éthyle $(C^4H^5)^4O^6$. Ce corps détone par la chaleur ; il est décomposé par l'eau en alcool et eau oxygénée, que l'on peut séparer l'un de l'autre par une distillation ménagée, l'alcool passant avec les premières parties d'eau, tandis que la presque totalité de

l'eau oxygénée demeure dans la cornue. Cette décomposition peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^{16}H^{20}O^{6} + 6HO = 4\ (C^{4}H^{6}O^{2}) + 2HO^{2}$$

(*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 895, 1881).

L'ozone transforme le tannin en dissolution en acide oxalique.

M. Houzeau a résumé dans le tableau suivant les propriétés caractéristiques de l'ozone, comparées à celles de l'oxygène ordinaire, afin d'en faire mieux apprécier les différences (*Ann. de chimie et de phys.*, 3e série, t. LXII, p. 136).

Propriétés de l'oxygène ordinaire à l'état libre et à la température de + 15°.	*Propriétés de l'oxygène odorant à l'état libre et à la température de + 15°.*
Gaz incolore, inodore, insipide.	Gaz, très odorant, ayant une saveur de homard.
Sans action sur le tournesol bleu.	Décolore le tournesol bleu.
N'agit pas sur le caoutchouc.	Corrode le caoutchouc.
N'oxyde pas l'argent.	Oxyde l'argent.
Ne décompose pas l'iodure de potassium.	Agit rapidement sur l'iodure de potassium et met l'iode en liberté.
Sans action sur l'ammoniaque.	Brûle spontanément l'ammoniaque et le transforme en nitrate.
Sans action sur l'hydrogène phosphoré.	Brûle instantanément l'hydrogène phosphoré avec émission de lumière.
Ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique.	Décompose l'acide chlorhydrique et met le chlore en liberté.
Est un oxydant faible.	Est un agent puissant d'oxydation.
Très stable à toutes les températures.	Commence à se détruire vers 100°.

PRÉPARATION DE L'OZONE.

L'ozone peut être obtenu par différents procédés :

1° par l'action de l'électricité sur l'oxygène ;

2° par l'électrolyse de l'eau ;

3° par l'action de l'acide sulfurique sur certains bioxydes, tels que le bioxyde de baryum et le bioxyde d'argent ;

4° par l'oxydation lente de différents corps, le phosphore par exemple, en présence de l'air.

Quel que soit le procédé employé, le gaz obtenu renferme ordinairement moins de 0gr,200 d'ozone par litre.

Préparation de l'ozone par l'action des décharges électriques sur l'oxygène. — L'ozone prend naissance quand on fait passer une série d'étincelles électriques dans de l'oxygène, contenu dans des éprouvettes munies de fils de platine traversant leurs parois et servant de conducteurs à l'électricité (fig. 15).

C'est ainsi qu'opérèrent Van Marum pour la première fois en 1786, puis plus tard MM. Fremy et Becquerel.

Ces derniers expérimentateurs ont constaté que la proportion d'ozone obtenue dans ces conditions augmente avec le temps de l'électrisation pendant une dizaine d'heures, puis ensuite reste stationnaire. Ce dernier résultat est dû sans doute à ce que, à partir de ce moment, l'ozone est détruit par la chaleur de l'étincelle en quantité précisément égale à celle qui prend naissance sous l'influence de l'électricité.

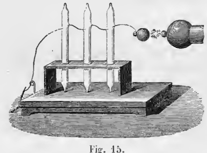


Fig. 15.

Ce qui confirme cette manière de voir, c'est qu'en soumettant l'oxygène à l'action, non plus d'étincelles électriques, mais de décharges obscures, on a obtenu des résultats beaucoup plus avantageux : la proportion de gaz oxygène que l'on a pu transformer en ozone s'est trouvée accrue d'une façon très notable.

Pour faire agir sur l'oxygène des décharges obscures, ou ce que l'on appelle l'effluve électrique, de nombreux appareils, dits *tubes ozoniseurs*, ont été imaginés.

La figure ci-contre représente la disposition très simple employée par M. Houzeau. Son ozoniseur n'est autre chose qu'un tube abducteur en verre mince et de petit diamètre, long de 40 centimètres environ ; dans l'intérieur de ce tube on a introduit un gros fil de platine dont une des extrémités le traverse et se trouve soudée à lui ; un autre fil métallique est enroulé en spirale autour de ce même tube de verre et sur toute sa longueur. On fait communiquer ces deux fils avec les deux rhéophores d'une bobine de Ruhmkorff et en même temps on fait passer dans le tube abducteur un courant très lent d'oxygène : la vitesse doit être d'environ 1 litre à l'heure.

Une disposition un peu différente fut imaginée en 1872 par M. Arnould Thénard. Son appareil (fig. 17), qui est une modification de celui employé précédemment par M. Siemens, peut être considéré comme formé de trois tubes d'inégale longueur et rentrés les uns dans les autres. Le tube central, le plus long des trois, est rempli d'un liquide conducteur ; le tube extérieur, faisant manchon sur le second, forme avec lui un espace annulaire également plein de ce même liquide. Tels sont les deux anodes qui reçoivent l'électricité de la bobine. L'oxygène passe dans l'intervalle très restreint qui existe entre le tube du milieu et le second, dont le verre est aussi mince que possible. Tous ces tubes, étant d'ailleurs soudés les uns sur les autres, sont mis en relation avec l'extérieur par des T convenablement disposés afin d'établir les communications électriques et le mouvement du gaz (*Comptes rend.*, t. LXXV, p. 118).

Dans ces tubes à effluve, on peut, pour constituer leurs armatures extérieures et intérieures, employer différents corps conducteurs enfermés dans des enveloppes de verre ; tels sont le papier d'étain, le charbon de cornue pulvérisé, le mercure, le chlorure d'antimoine, l'acide sulfurique, etc.

C'est à ce dernier liquide que M. Berthelot a donné la préférence dans l'appareil dont il s'est servi pour la plupart de ses expériences et qui est le plus généralement employé aujourd'hui.

Cet ozoniseur (fig. 19) se compose d'un tube *c* de 3 centimètres de diamètre et de 30 à 35 centimètres de hauteur, fermé à sa partie inférieure, auquel on a soudé

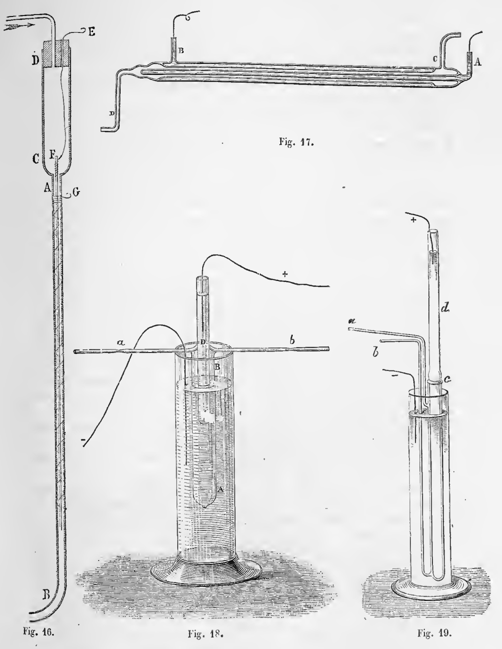


Fig. 16. Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

deux petits tubes abducteurs, l'un *b* vers le bas et l'autre *a* vers le haut. Ce tube peut être bouché à l'émeri à l'aide d'un second tube *d*, également fermé à sa base

et d'un diamètre un peu inférieur au sien, plongeant jusque près de son fond. Enfin le tube *c* est maintenu à l'aide d'un bouchon de caoutchouc dans une éprouvette à pied remplie d'acide sulfurique ainsi que le tube *d*; c'est dans l'acide sulfurique de ces deux vases que l'on vient plonger les rhéophores d'une bobine d'induction. La décharge obscure se produit au travers de l'espace annulaire compris entre les tubes *c* et *d*, espace que doit parcourir l'oxygène arrivant lentement par le tuyau *b* et sortant par le tuyau *a*.

La température et la pression exercent une influence sur la proportion d'ozone formée sous l'influence de l'effluve électrique.

MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis ont déterminé expérimentalement les proportions d'ozone que l'on peut obtenir en faisant varier la pression et la température de l'oxygène soumis à ces effluves dans l'appareil de M. Berthelot.

	—25°		0°		20°		100°	
Pressions.	Tension de l'ozone.	Proportion de l'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion de l'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion de l'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion de l'ozone en poids.
760.......	108,70	0,214	82,84	0,149	53,96	0,106	»	»
380.......	51,68	0,204	38,76	0,152	31,54	0,125	1,48	0,0117
300.......	40,20	0,201	30,60	0,1525	22,20	0,112	»	»
225.......	24,80	0,191	22,95	0,153	15,52	0,104	0,088	0,0118
80.......	22,30	0,181	16,58	0,137	10,52	0,089	»	»

La tension de transformation de l'ozone dans l'oxygène soumis à l'effluve varie donc avec la température et avec la pression que supporte le mélange gazeux.

Cette tension augmente rapidement de valeur lorsque la température s'abaisse : elle double, ou à peu près, en passant de 20° à — 23°.

Ce fait avait déjà été observé par M. Mailfert (*Bull. de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 674, 1880); en soumettant de l'oxygène à l'influence de l'appareil à effluves de M. Thénard, à la température de 0°, il a obtenu un gaz contenant 14 milligrammes d'ozone par litre, tandis qu'à la température de — 30° le gaz en renfermait 60 milligrammes.

MM. Hautefeuille et Chappuis ont constaté récemment qu'en prolongeant l'action de l'effluve sur une quantité limitée d'oxygène, la teneur de ce gaz en ozone diminuait de plus en plus, sans doute par suite de l'échauffement des parois du tube ozoniseur.

Aux températures supérieures à 0°, la proportion d'ozone est maximum pour 0,5 atm. environ; l'élévation de la température ralentissant la production de l'ozone, il est plus difficile d'épuiser l'action de l'effluve qu'au-dessous de 0°, surtout dans l'oxygène peu raréfié.

Les résultats numériques cités plus haut établissent que le rapport du volume de l'ozone au volume total est à peu près indépendant de la pression entre des limites assez étendues. Ce fait établit une analogie entre la transformation allotropique de l'oxygène soumis à l'effluve électrique et la dissociation de certains composés gazeux, tels que les acides iodhydrique et sélenhydrique (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 230).

MM. Hautefeuille et Chappuis ont cherché quelle pouvait être l'influence exercée par certains gaz sur la transformation de l'oxygène en ozone, sous l'influence de l'effluve électrique. Ils ont été conduits aux conclusions suivantes :

Une très petite quantité de chlore suffit pour s'opposer à la transformation isomérique de l'oxygène. Si l'on introduit dans de l'oxygène ozonisé un volume même très petit de chlore, l'ozone se détruit complètement en un temps comparable à celui qu'on avait dû employer pour le produire.

L'azote mélangé à l'oxygène permet de transformer en ozone une proportion d'oxygène généralement plus forte que si ce gaz était soumis seul à l'effluve sous la pression qu'il supporte dans le mélange gazeux. La comparaison des nombres obtenus avec l'oxygène pur et avec l'oxygène mélangé à l'azote montre que, pour les basses pressions, la proportion d'ozone est augmentée de près de moitié par la présence de ce gaz et qu'elle est presque celle trouvée dans l'oxygène pur sous la pression atmosphérique.

L'hydrogène mélangé à l'oxygène ne s'oppose pas à la formation de l'ozone, ce qu'on aurait pu prévoir, M. Berthelot ayant observé que l'hydrogène et l'oxygène ne se combinent pas sous l'influence de l'effluve à faible tension. On a constaté qu'à une même température et à une même pression d'oxygène la proportion d'ozone est notablement plus grande en présence de l'hydrogène qu'en présence de l'azote.

Cependant, comme l'ont montré MM. Dehérain et Maquenne, dans certaines conditions l'hydrogène et l'oxygène secs s'unissent lentement dans les tubes à effluve et le mélange finit par détoner quand il passe des étincelles entre les gouttelettes d'eau qui se déposent sur les parois influentes des tubes.

L'oxygène, soumis à l'effluve en présence du fluorure de silicium, se transforme partiellement en ozone; la teneur en ozone, difficile à fixer rigoureusement, ne paraît pas inférieure à 0,40. Cette forte proportion d'ozone est obtenue par un mode de décharge aussi différent que possible de la véritable effluve, car c'est la pluie de feu très lumineuse qui détermine dans ce cas la transformation de l'oxygène.

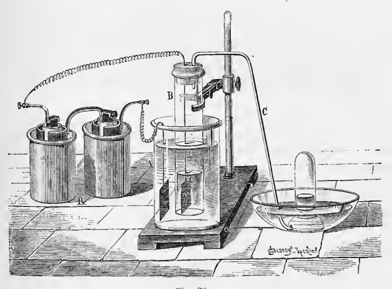


Fig. 20.

Préparation par l'électrolyse de l'eau. — En 1840, M. Schœnbein annonça que

l'oxygène qui se dégage dans la décomposition de l'eau par la pile possède l'odeur caractéristique de l'ozone, lorsque les électrodes du voltamètre sont en métal inoxydable, par exemple en or ou en platine. Depuis, M. Soret a constaté que dans cette décomposition de l'eau la quantité d'ozone produite est d'autant plus considérable que la température du liquide est plus basse.

Pour préparer par cette méthode de l'oxygène ozoné en quantité un peu considérable, on emploie la disposition suivante : un grand vase en verre A (fig. 20) contient de l'eau très fortement acidulée par de l'acide sulfurique; il doit être entouré d'un mélange réfrigérant qui abaisse la température de l'eau à quelques degrés au-dessous de zéro. L'électrode négative d'une pile se termine par une lame de platine N plongeant dans le vase; l'électrode positive P, formée par des fils fins de platine iridié, traverse le bouchon de verre qui ferme la partie supérieure d'une éprouvette B, ouverte par le bas et maintenue verticalement dans l'eau acidulée. Ce bouchon de verre donne en outre passage à un tube abducteur qui permet de recueillir le gaz; De cette façon, l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau s'échappe dans l'air; l'oxygène ozoné seul se rassemble dans l'éprouvette B et se dégage par le tube C.

M. Berthelot a constaté que si l'eau est acidulée par de l'acide phosphorique, il ne se forme dans les mêmes conditions que de très petites quantités d'ozone.

Préparation par l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum. — M. Houzeau a indiqué un procédé de préparation de l'ozone qui consiste à faire réagir de l'acide sulfurique monohydraté sur le bioxyde de baryum. Il faut éviter que, par suite de la formation du sulfate de baryte, la température s'élève au-dessus de 60°, parce qu'alors l'ozone pourrait être décomposé.

L'opération s'effectue dans un ballon qui est maintenu dans une terrine pleine d'eau froide, et dans lequel on a versé une certaine quantité d'acide sulfurique monohydraté. On laisse tomber dans ce ballon le bioxyde de baryum en morceaux, dont le poids ne doit pas dépasser le huitième de celui de l'acide employé, et on ferme immédiatement le vase avec un bouchon à l'émeri, portant le tube abducteur par lequel devra se dégager le gaz.

Il est nécessaire de refroidir le ballon dans lequel se fait l'opération, comme nous venons de l'indiquer, lorsque le bioxyde de baryum que l'on emploie est légèrement hydraté à sa surface; c'est ce qui arrive lorsque ce composé a été exposé quelque temps à l'air humide. Mais lorsqu'il vient d'être calciné, l'action de l'acide sulfurique se produit difficilement et l'on doit souvent l'aider en chauffant légèrement.

Les premières portions du gaz que l'on recueille seules sont assez riches en ozone; celles qui se dégagent ensuite ne sont plus que de l'oxygène ordinaire. Ainsi, en faisant réagir 25 centimètres cubes d'acide sulfurique sur 6 grammes de bioxyde de baryum, on recueille 100^{cc} de gaz très odorant, puis 50^{cc} de gaz moins odorant et enfin 150 centimètres cubes d'un gaz à peu près inodore. M. Houzeau pense que cette production restreinte d'ozone est due à ce que l'acide sulfurique devient de plus en plus hydraté à mesure que la réaction fait des progrès, car il a constaté que de l'acide sulfurique additionné d'un dixième de son poids d'eau ne donne plus d'ozone en agissant sur le bioxyde de baryum.

On constate en outre que le volume du gaz odorant qui se dégage n'est nullement

proportionnel au poids du bioxyde de baryum employé : 6 gr de bioxyde de baryum, traités par un poids huit fois plus grand d'acide sulfurique, ont dégagé 175cc de gaz odorant, tandis que 48 gr du même bioxyde, mis en présence de la même proportion d'acide sulfurique, n'en ont fourni que 250 centimètres cubes. Aussi, M. Houzeau conseille-t-il de n'opérer à la fois que sur 6 grammes de bioxyde de baryum, et, lorsqu'on veut préparer des quantités un peu considérables d'oxygène ozoné, d'avoir recours à un certain nombre de petits appareils dans chacun desquels on pourra introduire cette quantité de bioxyde (voir *Annales de chim. et de phys.*, 3e série, t. LXII, p. 137).

Le permanganate de potasse traité par l'acide sulfurique donne également de l'ozone.

Préparation par l'oxydation du phosphore. — On peut encore obtenir de l'ozone en faisant passer un courant d'air très lent sur des bâtons de phosphore humides à la température d'environ 20°, ainsi que l'a fait connaître M. Schœnbein.

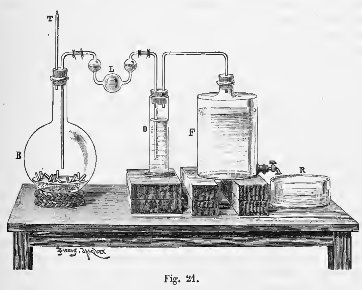


Fig. 21.

On dispose généralement l'expérience en faisant arriver le courant d'air dans un ballon B (fig. 21), contenant une petite quantité d'eau et un certain nombre de bâtons de phosphore qui doivent émerger de la plus grande partie de leur longueur. Le gaz sortant du ballon doit, avant d'être recueilli, traverser un flacon laveur contenant de l'eau ou une solution alcaline faible, afin qu'il se débarrasse de l'acide phosphoreux qu'il aurait pu entraîner.

M. Schœnbein a constaté que, lorsqu'on fait agir sur le phosphore de l'oxygène pur et sec, il ne se forme pas d'ozone ; pour que ce gaz prenne naissance, il faut que l'oxygène soit humide et suffisamment raréfié, soit en le soumettant à un vide relatif, soit en le diluant avec de l'hydrogène, de l'azote ou de l'acide carbonique. Certains gaz, comme l'hydrogène bicarboné, ou encore des vapeurs nitreuses, mélangés à l'oxygène, s'opposent à la formation de l'ozone.

La température a également une grande influence sur la production de l'ozone dans ce mode de préparation. A 0°, cette production est nulle; elle ne commence à être sensible que vers 6 à 8°; enfin elle est abondante entre 15 et 20°.

Il est à remarquer que ces conditions dans lesquelles se forme l'ozone sont les mêmes qui sont nécessaires à l'oxydation du phosphore.

On peut rapprocher de la production de l'ozone pendant l'oxydation du phosphore, dont nous venons de parler, la formation de ce même gaz dans un grand nombre d'oxydations lentes de substances organiques, fait dont on doit également la découverte à M. Schœnbein.

Lorsqu'on agite pendant un certain temps à la lumière un flacon contenant de l'air et de l'essence de térébenthine, on constate bientôt que l'air du flacon renferme de l'ozone. Cet ozone se dissout dans l'essence qui dès lors peut le céder facilement aux corps oxydables avec lesquels on le met en contact. Si on abandonne à elle-même l'essence de térébenthine qui a ainsi dissous de l'ozone, elle s'oxyde peu à peu aux dépens de ce gaz qui finit par disparaître complètement.

L'essence d'amandes amères se comporte de même : agitée avec l'air à la lumière, elle détermine la formation d'ozone, qui se dissout aussitôt dans l'essence et dont on peut caractériser la présence, comme dans l'expérience précédente, en ajoutant à l'essence soit une solution d'amidon renfermant de l'iodure de potassium, soit de la teinture de gaïac; les réactifs prennent aussitôt une coloration bleue caractéristique. Toutefois l'essence d'amandes amères diffère de l'essence de térébenthine en ce qu'elle est beaucoup plus oxydable que cette dernière; par suite, si l'on attend un certain temps avant de mettre les réactifs précédents en contact de l'essence d'amandes amères qui a dissous de l'ozone, on n'observe plus aucune coloration: l'ozone a disparu ; il a été employé à oxyder l'essence, à la transformer en acide benzoïque (Schœnbein. Sur la transformation de l'oxygène en ozone par l'essence d'amandes amères, *Ann. de chim. et de phys.*, 5e série, t. LII, p. 221).

M. Fudakowski a indiqué que les hydrocarbures du pétrole, bouillant au-dessous de 100°, agités à l'air, absorbent l'oxygène à la manière de l'essence de térébenthine et donnent alors les réactions de l'ozone. Cette transformation exige quelques jours sous l'influence des rayons solaires; elle est beaucoup plus lente à la lumière diffuse ou dans l'obscurité. Ces hydrocarbures aérés décomposent l'iodure de potassium, décolorent l'indigo, bleuissent le gaïac, etc.; agités avec de l'eau, ils fournissent de l'eau oxygénée. Laissés longtemps en présence d'une grande quantité d'air, ces hydrocarbures actifs deviennent acides et communiquent leur acidité à l'eau; celle-ci réduit alors l'azotate d'argent, ce qui paraît indiquer la présence de l'acide formique (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 106).

Ajoutons que l'oxygène peut se transformer en ozone lorsqu'on le maintient à une température comprise entre 1300 et 1400°. Pour établir ce fait remarquable MM. Troost et Hautefeuille ont chauffé de l'oxygène à cette température enfermé dans un tube de porcelaine, au centre duquel se trouvait un tube d'argent maintenu froid par un courant d'eau froide. Ce dernier s'est recouvert d'une couche de bioxyde d'argent.

Enfin l'ozone se produit encore lorsqu'on décompose par l'effluve un composé gazeux oxygéné. Ainsi, MM. Dehérain et Maquenne ont montré que la vapeur d'eau sous cette influence donne des quantités sensibles d'ozone (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 895, 1881). M. Berthelot, en soumettant l'acide carbonique à l'action de fortes

effluves, a décomposé partiellement ce gaz en oxyde de carbone et oxygène et il a constaté que le $\frac{1}{5}$ environ de l'oxygène mis en liberté se trouvait à l'état d'ozone.

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

L'ozone présente toutes les propriétés de l'oxygène; il est d'ailleurs toujours accompagné de ce dernier gaz. On l'en distingue par les caractères suivants :

Lorsqu'il se trouve mélangé à l'oxygène en proportion notable, il est reconnaissable à son odeur et aux propriétés qu'il possède d'oxyder l'argent, de donner des fumées blanches en présence de la dissolution d'ammoniaque, etc., propriétés que nous avons énumérées précédemment.

Quand il n'existe qu'à l'état de trace dans un gaz, M. Schœnbein avait conseillé d'employer, pour le caractériser, du papier imprégné d'une solution d'amidon contenant de l'iodure de potassium. Sous l'influence d'une quantité d'ozone, quelque minime qu'elle soit, l'iodure de potassium est décomposé comme nous l'avons déjà indiqué, de l'iode est mis en liberté et cet iode au contact de l'amidon communique au papier une coloration bleue dont l'intensité est dans certaines limites proportionnelle à la quantité d'ozone existant dans le gaz sur lequel on opère. D'où le nom de *papier ozonométrique* donné au papier préparé de cette façon.

Les résultats fournis par la coloration de ce papier au point de vue de la détermination de la proportion de l'ozone sont loin d'être exacts. M. Houzeau a montré en effet que pour une quantité d'ozone constante, la coloration du papier ozonométrique de M. Schœnbein varie avec la température et l'état hygrométrique du gaz.

Ce réactif peut même induire en erreur lorsqu'il s'agit simplement de caractériser la présence de l'ozone, car le papier ioduro-amidonné bleuit non seulement sous l'influence de l'ozone, mais encore sous celle de beaucoup d'autres corps, tels que le chlore, le brome, les composés nitreux, l'eau oxygénée, etc.

Pour obvier à cet inconvénient, au lieu de caractériser l'ozone par l'iode qu'il déplace de l'iodure de potassium, M. Houzeau a imaginé de déceler sa présence par la réaction alcaline que présente la combinaison de ce gaz avec le potassium. A cet effet, M. Houzeau emploie du papier de tournesol rouge dont une partie a été imprégnée d'iodure de potassium bien neutre. Sous l'action de l'ozone, l'iodure de potassium est décomposé en iode et potasse qui détermine une coloration bleue de la partie du papier imbibée de sel alcalin. Si l'autre portion du papier reste rouge, il est bien évident que le bleuissement du papier ne peut être attribué à la présence dans le gaz d'un composé alcalin.

De cette façon l'ozone ne pourra plus être confondu avec le chlore ou des vapeurs acides, car ces substances donneraient naissance à du chlorure de potassium ou à des sels de potasse, qui n'auraient pas d'action sur le tournesol rouge.

Toutefois l'eau oxygénée produit sur le papier de tournesol rouge ioduré le même effet que l'ozone; en outre M. Cloëz a montré que les vapeurs nitreuses peuvent dans certains cas bleuir également ce papier par suite de la production de l'azotite de potasse.

M. Houzeau, afin de mettre sa méthode de recherche de l'ozone à l'abri de toute

objection, conseille de laver le gaz sur lequel on doit opérer avec une solution alcaline avant d'y introduire le papier réactif.

Nous reviendrons du reste sur cette question en parlant de la constatation de l'ozone dans l'air atmosphérique.

M. Schœnbein a encore indiqué un autre réactif pour reconnaître la présence de l'ozone. C'est un papier imprégné de protoxyde de thallium, qui brunit sous l'influence de ce gaz, le protoxyde de thallium se transformant en peroxyde.

Ce papier présente l'avantage de ne pas être modifié au point de vue de sa coloration par les vapeurs nitreuses, mais il brunit par l'action de l'acide sulfhydrique ; dès lors, lorsqu'il prendra une coloration brune, on devra, introduire dans le gaz un papier imprégné d'acétate de plomb, qui restera blanc si le protoxyde de thallium a été influencé par de l'ozone.

Le papier au protoxyde de thallium est, il est vrai, moins sensible que le papier ioduré, mais on peut augmenter sa sensibilité en le trempant dans de la teinture de gaïac qui se colore en bleu foncé au contact du peroxyde de thallium.

Pour le dosage de l'ozone, M. Houzeau utilise la même réaction qui lui a servi à caractériser ce gaz : il fait agir un volume déterminé du gaz sur une dissolution d'iodure de potassium et dose ensuite la potasse formée. Mais il fallait éviter la production de l'iodate de potasse qui aurait amené de graves erreurs, et pour cela il a dû faire absorber l'ozone par l'iodure de potassium en présence d'une certaine quantité d'acide sulfurique. D'autre part, comme un acide un peu concentré aurait pu réagir sur l'iodure, il lui a fallu opérer avec une liqueur suffisamment étendue. En résumé, l'opération se fait de la manière suivante :

On introduit dans un tube de Will 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré, contenant $0^{gr},0061$ d'acide sulfurique SO^3,HO et équivalent à $0^{gr},001$ d'ozone, auxquels on a ajouté 1 centimètre cube d'une solution d'iodure de potassium contenant au maximum $0^{gr},02$ de ce composé. On fait passer bulle à bulle à travers ce tube un volume déterminé du gaz dans lequel on veut doser l'ozone. Cela fait, on verse le contenu du tube Will dans un petit ballon et on le soumet à l'ébullition afin de chasser l'iode mis en liberté. Quand la coloration du liquide a disparu, on le laisse refroidir et on en prend le titre alcalimétrique, ce qui donne la quantité de potasse caustique produite par l'action de l'ozone.

M. Soret a employé une méthode de dosage de l'ozone fondée sur une réaction tout autre. Nous avons vu que l'ozone a la propriété de changer l'acide arsénieux en acide arsénique. Par suite, si l'on fait absorber de l'ozone par 50 centimètres cubes d'une solution titrée d'acide arsénieux, il suffira, pour connaître la quantité de ce gaz qui a réagi, de faire un essai chlorométrique de la liqueur avec une solution d'hypochlorite de chaux et de comparer la quantité de cette solution que l'on devra verser à celle qu'il faut employer pour transformer en acide arsénique 50 centimètres cubes de la liqueur d'acide arsénieux dont on s'est servi (*Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 445).

MM. P. et A. Thénard dosent l'ozone en faisant également absorber le gaz par une solution d'acide arsénieux, mais ils déterminent le nouveau titre de cette solution, après le passage de l'ozone, en versant une liqueur titrée de permanganate de potasse.

Voici, d'après M. P. Thénard (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 174), la marche à suivre pour exécuter le dosage de l'ozone par cette méthode :

Dans le flacon jaugé où l'oxygène ozoné vient d'être recueilli, on introduit, suivant la richesse présumée du gaz en ozone, 10, 12 ou 15 centimètres cubes d'une solution chlorhydrique d'acide arsénieux, préparée suivant la formule de Gay-Lussac, à cela près qu'elle contient un poids d'acide arsénieux exigeant 1 milligramme d'oxygène par centimètre cube pour se transformer en acide arsénique. On agite le flacon à 3 ou 4 reprises, on ajoute 30 centimètres cubes environ d'acide sulfurique dilué contenant $\frac{1}{100}$ d'acide monohydraté, puis l'on commence le titrage.

La solution de permanganate, qui est telle que chaque centimètre cube peut céder 2 milligrammes d'oxygène, est d'abord versée à la dose de 4 gouttes, puis de 5, puis de 6, sans jamais dépasser ce nombre, ni faire de nouvelles additions avant que la liqueur soit devenue incolore et limpide. Enfin, quand on approche du terme, on diminue de plus en plus le nombre des gouttes versées à la fois, parce que le liquide a de plus en plus de peine à s'éclaircir, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que par une seule goutte on arrive à la teinte sensible.

Dans le dosage de l'ozone, on peut craindre d'être induit en erreur par la présence dans le gaz de vapeurs d'acide azotique, d'acide azoteux ou d'eau oxygénée. M. P. Thénard, en étudiant quelle pouvait être l'influence de ces corps dans le mode de dosage précédent, a été conduit aux conclusions suivantes :

1° On peut à une solution chlorhydrique d'acide arsénieux ajouter son volume d'acide nitrique au cinquantième, sans altérer le titrage par le permanganate de potasse.

2° Si dans un flacon contenant 12 centimètres cubes de la même liqueur arsénieuse on introduit 5 centimètres cubes de bioxyde d'azote enfermés dans une ampoule que l'on brise ensuite par l'agitation, outre de l'acide azotique il reste de l'acide azoteux en dissolution dans la liqueur arsénieuse. Or cet acide azoteux agit comme l'acide arsénieux sur le permanganate de potasse qui, en se décomposant, les oxyde tous les deux ; d'où augmentation de la liqueur de permanganate que l'on devra verser pour amener la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique, et cette augmentation sera d'autant plus sensible que la quantité d'acide azoteux est plus forte.

3° L'eau oxygénée, loin d'oxyder l'acide arsénieux et de venir en aide au permanganate, agit sur ce dernier sel et le décolore; par suite sa présence dans l'oxygène ozoné ne peut qu'abaisser également le titre de l'ozone.

Ainsi, dans le mode de dosage de l'ozone que nous venons de décrire, même dans les circonstances les plus défavorables, lorsque l'ozone est accompagné de l'un ou de plusieurs des corps précédents, l'acide azotique est sans action, l'acide azoteux et l'eau oxygénée agissent, mais c'est pour diminuer le chiffre qui exprime la teneur en ozone. Ce chiffre peut donc être au-dessous de la vérité, mais il ne peut pas être trop fort.

ÉTAT NATUREL.

M. Schœnbein, ayant constaté que le papier ioduro-amidonné, exposé pendant quelques heures à l'air libre, prend souvent une coloration bleue très sensible, en a conclu l'existence de l'ozone dans l'atmosphère.

La production de l'ozone dans la nature n'a rien qui doive surprendre : ce composé prenant naissance dans l'électrisation de l'oxygène doit se former nécessairement par l'action sur l'air de l'électricité atmosphérique. D'autre part, M. Schœnbein a découvert qu'une formation d'ozone accompagne toujours l'oxydation du phosphore, des essences de térébenthine et d'amandes amères, abandonnés au contact de l'air; on peut donc admettre avec ce savant que de l'ozone se produit constamment dans les oxydations lentes.

Mais il est contestable qu'un corps jouissant de propriétés oxydantes aussi énergiques que l'ozone ne soit pas immédiatement détruit par les différents gaz, les différentes vapeurs et poussières que renferme toujours l'air atmosphérique et qui sont susceptibles d'être oxydés par l'oxygène odorant.

Ce n'est donc que la constatation certaine de l'ozone dans l'atmosphère qui soit capable de nous apprendre si ce composé a pu échapper à toutes ces causes de destruction.

Malheureusement cette constatation présente les plus grandes difficultés. Nous avons déjà indiqué, en parlant des caractères analytiques de l'ozone, les incertitudes auxquelles donne lieu l'emploi du papier ioduro-amidonné. Les vapeurs nitreuses, notamment, qui peuvent exister dans l'air, colorent ce papier comme l'ozone. Mais ce ne sont pas là les seules influences susceptibles d'amener la coloration du réactif de M. Schœnbein.

M. Cloëz (*Comptes rendus*, t. XLIII, p. 38) a montré que les huiles essentielles exhalées par un grand nombre de végétaux agissent sur le papier ozonométrique comme l'ozone et les vapeurs nitreuses, et que même l'air humide seul, soumis à l'influence de la lumière directe du soleil, est susceptible de colorer également ce réactif sans que l'on puisse admettre que cet air soit ozoné.

Pour constater l'action sur le papier ioduro-amidonné des essences émises par certains végétaux, M. Cloëz a recouvert des plantes d'une grande cloche tubulée, dans laquelle il a fait passer un courant d'air humide. A la sortie de cette cloche, l'air se rendait dans un tube placé à l'abri de la lumière et contenant les papiers réactifs. Lorsque les plantes soumises à l'expérience étaient de celles qui exhalent des huiles essentielles, le papier ioduro-amidonné se colorait en bleu ; dans le cas contraire, il restait blanc.

Cette influence des substances volatiles odorantes, émises par certains végétaux, explique un fait constaté également par M. Cloëz : ce chimiste, ayant placé le même jour des papiers ozonométriques, d'une part au Jardin des Plantes, du côté du labyrinthe, où les arbres verts sont nombreux, et d'autre part à l'extrémité du jardin des Tuileries, où il n'y a que des tilleuls et des marronniers, a observé que les premiers papiers avaient bleui, tandis que les derniers étaient restés inaltérés.

L'expérience de M. Cloëz, que nous avons décrite plus haut, démontre en outre que, contrairement à l'opinion de plusieurs observateurs, notamment de M. Scoutetten, l'oxygène dégagé par les parties vertes des plantes exposées au soleil n'est pas ozoné, puisque, lorsque ces plantes n'émettent pas d'huiles essentielles, les papiers réactifs ne se colorent pas.

Enfin, M. Cloëz a constaté qu'en exposant au soleil un flacon rempli d'air humide et contenant des papiers ioduro-amidonnés, ceux-ci bleuissent, sans qu'on puisse admettre qu'il y ait formation d'ozone dans ces conditions, car si, comme l'a

vérifié ce chimiste, on fait passer l'air du flacon à travers un tube de verre recouvert de papier noir et contenant les mêmes papiers réactifs, ceux-ci ne se colorent pas.

De ces faits, M. Cloëz conclut que la coloration bleue que peuvent prendre à l'air les papiers ozonométriques n'est nullement une preuve de la présence de l'ozone dans l'air.

Cette conclusion a été combattue par M. Bineau (*Comptes rend.*, t. XLIII, p. 162), qui a fait observer que la coloration du papier ozonométrique, sous l'influence des huiles essentielles exhalées par certaines plantes, peut être rapprochée de celle que prend ce même papier dans l'air, en contact d'essence de térébenthine ou de phosphore qui s'oxydent ; or, dit-il, comme dans ce dernier cas on admet unanimement que l'ozone est la cause de la coloration du réactif, il n'y a pas de raison pour ne pas accepter la même explication dans l'expérience de M. Cloëz : comme cela a lieu pour le phosphore, une partie de l'oxygène de l'air s'ozoniserait pendant qu'une autre portion serait absorbée par les essences pour les oxyder.

Quant à la coloration du papier ioduro-amidonné soumis dans un flacon à l'influence de l'air humide et de la lumière solaire, M. Bineau est d'avis que ce fait, quelque intérêt qu'il présente, ne peut être invoqué pour récuser les conclusions relatives à l'existence de l'ozone auxquelles conduisent les observations météorologiques ordinaires, car l'expérience précédente ne réussit que quand le papier réactif est exposé dans un espace clos et en plein soleil; or, dans la recherche de l'ozone atmosphérique, les papiers doivent être placés en plein air et à l'abri des rayons solaires qui détermineraient une trop prompte volatilisation de l'iode.

Enfin, M. Bineau pense qu'il est difficile d'admettre la présence ordinaire des vapeurs nitreuses dans l'air atmosphérique, car on y constate le plus souvent la présence de l'ammoniaque, et que l'existence de cet alcali exclut nécessairement celle de toute vapeur acide.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment en nous occupant des caractères analytiques de l'ozone, M. Houzeau a proposé, pour la recherche de ce gaz dans l'atmosphère, de remplacer le papier ioduro-amidonné de M. Schœnbein par le papier de tournesol rouge vineux mi-ioduré. Ce papier, sous l'influence de l'ozone, prend une coloration bleue, seulement dans sa partie iodurée. La portion qui n'est pas iodurée peut donc servir de témoin pour révéler la présence accidentelle dans l'air de vapeurs acides ou alcalines. De plus, ce papier ne bleuit pas, comme le papier ioduro-amidonné, sous l'influence du chlore, du brome, etc., qui, lorsqu'on emploie le réactif de M. Schœnbein, peuvent être confondus avec l'ozone.

Ces papiers réactifs, aussi bien ceux de M. Houzeau que ceux de M. Schœnbein, se colorent souvent lorsqu'on les expose à l'air, surtout à la campagne. Cependant un grand nombre de savants n'en conservaient pas moins des doutes sur l'existence de l'ozone dans l'atmosphère. En 1865, M. Fremy s'exprimait à ce sujet de la manière suivante (*Comptes rendus*, t. LXI, p. 939) : « On est loin de connaître tous les corps qui se trouvent en suspension dans l'air, et, par conséquent, l'action qu'ils exercent sur l'iodure de potassium. Ce sel ne peut-il pas devenir alcalin ou dégager de l'iode sous d'autres influences que celles de l'ozone? Je ne connais qu'une seule expérience pouvant démontrer rigoureusement la présence de l'ozone dans l'air; elle consisterait à oxyder l'argent en faisant passer de l'air humide sur ce métal. Je l'ai tentée plusieurs fois et sans succès. »

M. Houzeau s'est efforcé de répondre aux objections que peut soulever l'emploi de son papier de tournesol rouge mi-ioduré comme réactif de l'ozone atmosphérique, en montrant d'abord que la non-oxydation de l'argent à l'air ne pouvait être invoquée comme preuve de l'absence de l'ozone dans cet air, ensuite que lorsqu'il y avait coloration de ses papiers réactifs dans l'air, celui-ci ne contenait ni vapeurs nitreuses, ni eau oxygénée, les seuls des corps connus, pouvant exister dans l'atmosphère, qui agissent sur les papiers comme l'ozone.

Pour établir le premier point, c'est-à-dire pour montrer que l'argent est un réactif peu sensible de l'ozone, M. Houzeau a opéré ainsi : il a fait passer sur une lame d'argent 1 litre d'oxygène odorant contenant environ $0^{gr},01$ d'ozone, et l'argent noircit rapidement; mais ayant dilué cette même proportion d'ozone dans 50 litres d'oxygène, il ne vit plus le métal s'oxyder, bien que l'odorat, ainsi que les papiers réactifs accusassent nettement la présence de l'ozone.

Nous avons vu que l'on avait souvent attribué à la présence des composés nitreux les altérations que l'air atmosphérique fait subir aux papiers réactifs employés pour constater son activité, M. Cloëz ayant montré que dans certains cas il pouvait se former de l'azotite de potasse à réaction alcaline, lequel bleuirait le papier de tournesol rouge mi-ioduré. Il était donc important d'examiner la valeur de cette objection.

M. Houzeau a fait remarquer d'abord que si la présence des vapeurs nitreuses était la cause de la coloration bleue que prennent à l'air ses papiers réactifs, cette coloration devrait s'observer principalement là où l'acidité de l'air est la plus accusée, par exemple dans l'intérieur des grandes villes; or, l'expérience démontre le contraire : à Paris, ces papiers ne bleuissent presque jamais; ils bleuissent au contraire à la campagne.

Mais l'expérience suivante est plus démonstrative. M. Houzeau a cherché à constater directement l'existence des composés nitreux dans les localités et durant les jours où les papiers se coloraient fortement en bleu. A cet effet, il a laissé pendant vingt-quatre heures, suspendues dans l'air, à l'abri du soleil et de la pluie, de grandes surfaces de calicot qui avaient été imbibées de bicarbonate de soude. Les composés nitreux, s'il en existait dans l'air, devaient être fixés par cet alcali sous forme d'azotate et d'azotite de soude. Or, après avoir lavé ces étoffes, M. Houzeau a recherché dans l'eau de lavage la présence de l'acide nitrique à l'aide de la méthode si sensible de M. Boussingault et n'en a pas constaté. Cependant il s'était assuré qu'après avoir suspendu ces mêmes étoffes sous une grande cloche dont l'air contenait les $\frac{5}{100\,000}$ de son volume de gaz nitreux (quantité qui était à peine capable d'influencer les papiers réactifs placés sous cette cloche) et les avoir traitées de la même façon, il avait pu retrouver $1^{mil},475$ d'acide nitrique.

Nous ferons remarquer que M. Schœnbein est arrivé à la même conclusion en s'appuyant sur d'autres considérations. Il a observé que jamais l'eau de pluie, même celle tombée pendant des orages, ne bleuit ses papiers ozonométriques, ni ne rougit le papier de tournesol bleu, ce qui aurait lieu si cette eau contenait la moindre trace d'acide nitrique libre; en effet, c'est de l'azotate et de l'azotite d'ammoniaque que l'on trouve dans l'eau de pluie, l'air atmosphérique renfermant toujours assez de carbonate d'ammoniaque pour saturer l'acide hypoazotique formé

pendant les orages. Aussi l'eau de pluie, après l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique, peut colorer le papier ioduro-amidonné.

D'autre part, M. Schœnbein donne comme nouvelle preuve le fait de la coloration à l'air du papier imprégné de protoxyde de thallium, lequel est influencé par l'ozone, mais ne l'est pas, quant à la couleur, par les vapeurs nitreuses (communication faite par M. Schœnbein à l'Association scientifique de France, session à Metz, en mai 1867).

M. Houzeau a montré en outre que le principe, qui rend l'air de la campagne actif vis-à-vis de son papier ioduré, n'est pas davantage de la vapeur d'eau oxygénée. Pour cela, il suspend dans l'atmosphère, pendant une journée où les papiers réactifs sont fortement bleuis, un vase rempli de glace qui déterminera la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air, et en même temps le peroxyde d'hydrogène, s'il en existe. La rosée recueillie ainsi après vingt-quatre heures, essayée soit avec l'acide chromique et l'éther, soit avec l'iodure de potassium et le chloroforme, n'a pas donné les réactions caractéristiques de l'eau oxygénée. Cependant, en condensant par le même procédé la vapeur d'eau contenue dans une atmosphère limitée, rendue artificiellement très peu active sur les papiers réactifs, en y volatilisant $0^{mg},1$ de peroxyde d'hydrogène, la rosée obtenue accusait très nettement la présence de ce composé.

Nous devons encore mentionner certains arguments qui ont été présentés en faveur de la réelle existence de l'ozone atmosphérique.

M. Houzeau a indiqué que si l'on place à côté de son papier réactif de l'ozone du papier de tournesol bleu sensible, on constate toujours que, lorsque le papier ioduré est fortement bleui, le papier de tournesol bleu est rapidement décoloré. Or, fait-il remarquer, si l'ozone a des propriétés oxydantes qui peuvent expliquer le bleuissement des premiers, ce gaz a aussi un pouvoir décolorant énergique qui rend parfaitement compte de l'altération subie par les seconds. Il existe donc une relation fort curieuse entre la destruction des teintures végétales et l'apparition de l'alcalinité de l'iodure de potassium.

M. Andrews, en se fondant sur ce que l'ozone est décomposé par la chaleur et à froid en présence de certains corps, comme le peroxyde de manganèse, a eu l'idée de soumettre de l'air qui colorait vivement les papiers ozonométriques à l'une ou à l'autre de ces influences et reconnut que cet air, soit après avoir passé sur du bioxyde de manganèse, soit après avoir été simplement chauffé à la température de 260 degrés, n'avait plus aucune action sur les papiers réactifs.

L'auteur s'est assuré en outre que de l'air, rendu actif artificiellement par l'addition de traces de chlore ou de vapeurs nitreuses, colorait de la même façon le papier ozonométrique, que cet air ait été chauffé ou non à 260 degrés.

DÉTERMINATION DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE.

1° *Dosage qualitatif.* — M. Houzeau, dans les nombreuses observations qu'il a faites à ce sujet, s'est servi de son papier vineux mi-ioduré.

Ce papier se prépare en plongeant du papier de Berzélius dans une dissolution concentrée de tournesol rouge vineux. Lorsqu'il est sec, on l'imprègne, sur le

quart de son étendue, d'une solution d'iodure de potassium neutre au $\frac{1}{100}$. Ce papier, qui doit présenter la teinte *violet rouge, deuxième ton*, de M. Chevreul, peut se conserver sans altération dans un flacon bien bouché, à l'abri du soleil.

Pour opérer, on expose à l'air libre, pendant douze ou vingt-quatre heures, une bandelette de ce papier, suspendue sous une assiette creuse renversée, qui la préservera de la pluie et du soleil. Cette assiette est percée à son centre d'un trou; une corde qui traverse cette ouverture et qui porte à son extrémité un disque de liège sur lequel repose l'assiette, permet de suspendre cette dernière à l'endroit le plus convenable qui, en général, doit être choisi au nord dans un lieu bien découvert.

Lorsque la durée de l'exposition est jugée suffisante, on note de suite la couleur prise par le papier : s'il a conservé sa teinte vineuse, cela indique l'absence relative d'ozone; une coloration bleu faible dans sa partie iodurée correspond à 0mg,00025 environ d'ozone fixé; enfin, une teinte bleu foncé indique des proportions croissantes d'ozone.

Il est bien entendu que l'on ne doit conclure à la présence de l'ozone dans l'air examiné qu'autant que la partie du papier non iodurée n'a pas changé de teinte, et surtout qu'elle n'a pas bleui.

2° *Dosage quantitatif.* — Les papiers réactifs ne peuvent, par leur coloration, donner d'indications même approximatives sur la richesse de l'air en ozone, car cette coloration résulte non seulement de la proportion d'ozone contenue dans l'air, mais encore de sa vitesse qui fait passer sur les papiers des quantités d'air très variables pendant le même temps.

C'est pourquoi M. Marié-Davy a installé à l'Observatoire de Montsouris un dosage de l'ozone atmosphérique, fondé sur l'action de ce gaz sur l'acide arsénieux, action qui avait été déjà utilisée par M. P. Thénard pour le dosage de ce gaz, ainsi que nous l'avons vu précédemment. Mais comme, dans le cas qui nous occupe, on est obligé de faire passer une grande quantité d'air dans la solution arsénieuse, il faut, pour avoir un dosage exact, que l'absorption de l'ozone soit instantanée; or, il n'en est pas ainsi avec l'acide arsénieux, ni même avec les arsénites alcalins; mais si on fait passer de l'air ozoné sur un mélange d'arsénite de potasse et d'iodure de potassium, l'ozone est absorbé très rapidement par ce dernier composé et l'iode mis en liberté réagit ensuite à la faveur de l'eau sur l'arsénite pour le faire passer à l'état d'arséniate. Ce mélange a de plus l'avantage de ne pas être influencé par l'azotite d'ammoniaque.

L'air aspiré par une trompe arrive par un tube de platine, dont la partie inférieure, renflée et percée de trous fins, plonge dans un vase étroit, profond de 12 centimètres, contenant un liquide formé de 20cc d'eau distillée, 2cc d'arsénite de potasse (0gr,750 par litre) et 1cc d'iodure de potassium. Tous les jours, on arrête la trompe, on note sur le compteur le volume d'air qui a passé depuis la veille, et on détermine dans le liquide du vase précité la quantité d'arsénite non transformé, en opérant de la façon suivante : on ajoute à ce liquide 20 gouttes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque, pour empêcher l'action de l'air sur l'acide iodhydrique qui se formera pendant le dosage, puis 1cc d'empois d'amidon à 1 pour 100. Ensuite on verse, à l'aide

d'une burette graduée, une dissolution d'iode au millième. Cette liqueur est versée goutte à goutte en agitant le vase jusqu'à ce que la coloration bleue, produite par chaque goutte d'iode, cesse de disparaître. La lecture faite, on compare le volume de la solution d'iode versée à celui qui est nécessaire pour transformer entièrement les 2 cc. d'arsénite en arséniate. De là, il est facile de déduire le poids d'oxygène fourni par l'ozone.

RÉSULTATS AUXQUELS ONT CONDUIT LES OBSERVATIONS OZONOMÉTRIQUES.

M. Houzeau a déduit les conclusions suivantes d'une série d'expériences qu'il a poursuivies à Rouen et dans la campagne environnante :

L'ozone existe normalement dans l'air, mais sa proportion y est très variable aux différents moments.

On peut en constater la présence, au moyen des papiers réactifs, bien plus fréquemment à la campagne que dans les villes. L'air de la campagne en renferme au maximum environ $\frac{1}{450\,000}$ de son poids ou $\frac{1}{700\,000}$ de son volume.

La quantité d'ozone contenue dans l'air varie avec les saisons : elle est très grande au printemps, forte en été, faible en automne et plus faible encore en hiver. Le maximum de l'ozone se constate en mai et en juin et le minimum en décembre et janvier.

Sous le rapport de la fréquence des manifestations de l'ozone, l'année météorologique peut se diviser dans nos climats en deux saisons : la saison très active (printemps et été), comprenant 78 jours à ozone, et la saison peu active (automne et hiver) qui en compte 32.

L'ozone se manifeste plus fréquemment les jours de pluie (38 jours à ozone sur 100 jours de pluie et 28 sur 100 jours de beau temps).

Le plus ordinairement, les orages et les tempêtes ont pour effet d'augmenter d'une façon très sensible la proportion d'ozone atmosphérique.

Ces conclusions, touchant l'influence des saisons sur la teneur en ozone, ne s'accordent pas avec les chiffres qu'a fournis le dosage en poids de l'ozone, effectué à Paris, à l'Observatoire de Montsouris, par la méthode que nous avons décrite précédemment ; on en jugera par le tableau ci-contre :

OZONE EN MILLIGRAMMES, CORRESPONDANT A 100 MÈTRES CUBES D'AIR.

Mois.	Moyenne du mois.	Mois.	Moyenne du mois.
Octobre 1876	1,4	Avril 1877	2,0
Novembre —	2,0	Mai —	1,5
Décembre —	2,4	Juin —	1,3
Janvier 1877	2,3	Juillet —	1,8
Février —	3,0	Août	1,3
Mars —	2,8		

Ces dosages d'ozone, effectués à l'Observatoire de Montsouris, ont montré que la direction des vents exerce une influence très marquée sur les quantités d'ozone contenues dans l'air.

Toutes les fois que le vent souffle du nord, ou même de toute la région com-

prise entre le nord-ouest et l'est-sud-est, il n'apporte qu'une quantité d'ozone très faible ; au contraire, les vents qui soufflent du sud à l'ouest sont chargés d'ozone.

Cette relation se rattache à une loi plus générale établie par M. Marié-Davy en 1865 : « Quand le centre d'une bourrasque traverse la France, toutes les stations situées au sud de la trajectoire ont beaucoup d'ozone; celles qui sont au nord en ont peu ou point. »

RÔLE SUPPOSÉ DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE DANS LA NATURE.

En se fondant sur les propriétés oxydantes de l'ozone, on a supposé que ce gaz pouvait jouer dans la nature un rôle important qui consisterait à détruire les produits volatils se dégageant pendant la putréfaction des matières organiques azotées, ainsi que les germes auxquels on attribue certaines maladies épidémiques.

Des expériences de M. Schœnbein ont montré que de l'air contenant $\frac{1}{16\,000}$ de son volume d'ozone est capable de désinfecter 540 fois son volume d'air chargé d'émanations de chairs putréfiées (*Arch. de la Soc. de Genève*, t. XVIII).

Dans ces derniers temps, M. Chappuis a entrepris des expériences pour démontrer que l'ozone jouit de la propriété de détruire les germes capables de déterminer les fermentations, la putréfaction et le développement des moisissures.

Il a recueilli les poussières de l'air sur des tampons de coton, quelques-uns de ces tampons ont été soumis dans un tube à l'action d'un courant d'air ozonisé. D'aure part, il a préparé avec les précautions voulues des flacons contenant du bouillon de levûre, liquide qu'on sait très apte au développement des organismes microscopiques. Tous les flacons dans lesquels a été introduit un tampon de coton non soumis à l'action de l'ozone sont devenus troubles au bout de quelques jours; tous ceux au contraire qui avaient reçu du coton ayant séjourné dans l'ozone étaient encore limpides après vingt jours de conservation.

Ces expériences permettent de conclure que tous les germes en suspension dans l'air, capables de se développer dans le bouillon de levûre, sont tués par l'ozone [*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXV, p. 290 (1881).]

Divers expérimentateurs, MM. Billard, Schœnbein, Bérigny, Silbermann, avaient cru constater que pendant les épidémies de choléra l'ozone faisait défaut dans l'atmosphère. M. Wolf, directeur de l'Observatoire de Berne, avait ainsi formulé en 1855, le résultat de ses observations : « Une inflexion rapide de la courbe de l'ozone est suivie d'une augmentation considérable de la mortalité. » (*Compt. rend.*, t. XL, p. 419).

Mais des observations plus récentes ne sont pas venues confirmer cette manière de voir. Ainsi les dernières épidémies de choléra à Paris ont coïncidé avec une teneur moyenne d'ozone assez élevée, tandis qu'en temps ordinaire, les papiers ozonométriques n'indiquent souvent pas l'existence de l'ozone dans l'air de cette ville.

USAGES DE L'OZONE.

Jusqu'ici, ce gaz n'a reçu aucune application importante; on peut citer toutefois quelques tentatives qui ont été faites pour utiliser ses propriétés.

Il y a une dizaine d'années, en Angleterre, pendant une épidémie de choléra, des médecins avaient conseillé, comme préservatif, des inhalations d'air faiblement ozoné qu'ils pensaient devoir agir comme antiseptique.

Partant de cette idée que l'ozone devait jouer un rôle important dans le blanchiment des toiles étendues sur l'herbe, on a essayé de se servir d'air ozoné préparé artificiellement pour blanchir les étoffes, mais ces essais n'ont pas donné un résultat industriel satisfaisant.

A Boston, on a employé de l'ozone pour enlever au wiskey l'odeur empyreumatique que possède naturellement cette eau-de-vie. Enfin on a tenté d'utiliser l'ozone pour transformer l'alcool en vinaigre.

ANTOZONE.

M. Schœnbein avait cru remarquer que l'ozone préparé par les différentes méthodes indiquées précédemment ne possédait pas toujours les mêmes propriétés : Ainsi, le gaz obtenu dans la décomposition de l'eau ou par l'électrisation de l'oxygène colorerait du papier imprégné de sulfate de protoxyde de manganèse ou de sous-acétate de plomb, tandis que celui préparé par le bioxyde de barium ne posséderait pas ces propriétés (*Journal für pracktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 65).

En s'appuyant sur ces observations, M. Schœnbein a admis l'existence de trois états allotropiques de l'oxygène : l'*ozone* ou oxygène négatif —, l'*antozone* ou oxygène positif + et enfin l'*oxygène ordinaire* qui serait formé par la combinaison de l'ozone avec l'antozone.

L'oxygène existerait à l'état d'ozone dans certains composés, qu'il nomme des *ozonides*, tels que les peroxydes de manganèse, de plomb, d'argent, etc. Ce gaz se rencontrerait au contraire sous la variété d'antozone dans les *antozonides*, comme le bioxyde de barium, l'eau oxygénée, etc.

M. Schœnbein cite à l'appui de cette hypothèse certains faits singuliers dont nous avons parlé et qui à son aide s'expliqueraient facilement. Ainsi, lorsqu'on agite de l'eau oxygénée avec de l'oxygène ozoné, l'ozone disparaît, l'eau oxygénée se décompose et il se dégage de l'oxygène ordinaire. En remplaçant dans l'expérience précédente l'eau oxygénée par le bioxyde de barium délayé dans l'eau, on observe un résultat analogue ; l'ozone est détruit, le bioxyde de barium est réduit à l'état d'hydrate de baryte et il se forme de l'oxygène ordinaire. Pour M. Schœnbein, ces décompositions simultanées seraient dues à l'union de l'ozone, oxygène négatif avec l'antozone ou oxygène positif que renfermeraient le peroxyde d'hydrogène aussi bien que le bioxyde de barium, pour former de l'oxygène ordinaire.

La plupart des chimistes n'admettent pas l'antozone. On n'a pas en effet constaté de différences dans les propriétés de l'ozone préparé par les divers procédés connus. En outre, on peut, comme l'a fait M. Wurtz, opposer à l'hypothèse de

M. Schœnbein, une objection très sérieuse qui est la suivante : Si l'eau oxygénée contenait de l'antozone, comme le suppose ce dernier chimiste, comment se fait-il, quand on décompose cette eau oxygénée à l'aide de la mousse de platine, qu'il ne se dégage pas de l'antozone, mais bien de l'oxygène, car le platine n'a pu fournir à cet antozone l'ozone négatif avec lequel il aurait besoin de se combiner, selon l'auteur, pour former l'oxygène ordinaire?

BIBLIOGRAPHIE.

Historique. — Communication de M. Becquerel relative aux expériences de M. Schœnbein sur l'ozone. — Comptes rendus, t. XXX, p. 13. — Rapport de M. Becquerel sur plusieurs mémoires de M. Houzeau relatifs à l'ozone. — Comptes rendus, t. XLVI, p. 670. — MM. Fremy et E. Becquerel. — Annales de chimie et de physique, 3e série, t. XXXV. — Rapport de M. Cahours sur les travaux de M. Houzeau relatifs à l'ozone. — Comptes rendus, t. LXX, p. 369.

Propriétés. — Sur la liquéfaction de l'ozone et sur sa couleur à l'état gazeux, par MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis. — Comptes rendus, t. XCI, p. 522. — Sur le spectre d'absorption de l'ozone, par M. J. Chappuis. — Comptes rendus, t. XCI, p. 985. — Recherches sur l'ozone, par M. Houzeau. — Annales de chimie et de physique, 3e série, t. LXII, p. 129. — Recherches sur la densité de l'ozone, par M. Soret. — Annales de chimie et de physique, 4e série, t. VII, p. 113 et t. XIII, p. 257. — Notes sur les relations volumétriques de l'ozone, par M. Soret. — Comptes rendus, t. LVII, p. 604. — Formation thermique de l'ozone, par M. Berthelot. — Annales de chimie et de physique, 5e série, t. X, p. 162.

Préparation. — Expériences sur l'électrisation de l'air ou de l'oxygène comme moyen de production de l'ozone, par M. Houzeau. — Annales de chimie et de physique, 4e série, t. XXII, p. 150. — Appareils destinés à faire agir l'effluve électrique sur les gaz, par M. Berthelot. — Annales de chimie et de physique, 5e série, t. X, p. 75. — Recherches sur l'ozone, par MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis. — Comptes rendus, t. XCI, p. 115, 228, 762; t. XCII, p. 80, 134. — Note sur la production de l'ozone par la décomposition de l'eau à de basses températures, par M. Soret. — Comptes rendus, t. XXXVIII, p. 445. — Sur la transformation de l'oxygène en ozone, par l'essence d'amandes amères, par M. Schœnbein. — Annales de chimie et de physique, 3e série, t. LII, p. 221.

Caractères analytiques. — Nouvelle méthode pour reconnaître et doser l'ozone, par M. Houzeau. — Annales de chimie et de physique, 3e série, t. LXVII, p. 466. — Sur un nouveau procédé de dosage de l'ozone, par M. P. Thénard. — Comptes rendus. t. LXXV, p. 174.

État naturel. — Observations et expériences sur l'emploi de l'iodure de potassium comme réactif de l'ozone, par M. Cloëz. — Comptes rendus, t. XLIII, p. 38. — Observations sur l'ozone, présentées à l'occasion de la communication précédente de M. Cloëz, par M. Bineau. — Comptes rendus, t. XLIII, p. 162. — Observations de M. Frémy, relatives aux incertitudes de l'ozonométrie atmosphérique. — Comptes rendus, t. LXI, p. 939. — Sur les composés nitreux considérés comme n'étant pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux papiers de tournesol vineux mi-iodurés. — Note de M. Houzeau. — Comptes rendus, t. LXI, p. 40. — Remarques sur l'ozone atmosphérique, par M. Houzeau. — Comptes rendus, t. LXI, p. 1113. — Méthode pour doser et rechercher de petites quantités d'eau oxygénée, par M. Houzeau. — Annales de chimie et de physique, 3e série, t. LXVII, p. 466. — Sur l'ozone atmosphérique, par M. Houzeau. — Annales de chimie et de physique, 4e série, t. XXVII, p. 1. — Communication faite par M. Schœnbein, à l'Association scientifique de France. — Session à Metz, en mai 1867. — Sur l'identité du corps contenu dans l'atmosphère et décomposant l'iodure de potassium avec l'ozone, par M. Th. Andrews. — Procedings of the Royal Society, 1867, n° 94. — Annuaire de l'Observatoire de Montsouris, pour 1878, p. 495, et comptes rendus.

Antozone. — Journal für praktische Chemie, t. LXXXI, p. 1, et t. LXXXVI. p. 65. — Poggendorff's Annalen, t. CV, p. 258.

AZOTE

Par M. LEMOINE.

$Az = 14 = 2$ vol

Densité rapportée à l'hydrogène = 14.
Densité rapportée à l'air = 0,971.
Poids du litre à 0° et 760mm = 1gr,256.
Solubilité dans l'eau : 0,02 vers 0°.
A été liquéfié par M. Cailletet.

HISTORIQUE.

La découverte de l'azote est intimement liée à celle de la composition de l'air, et nous ne pouvons que renvoyer pour les détails à ce qui sera dit au sujet de cette grande question, l'une des bases de la chimie.

C'est Rutherford qui, en 1772, fit connaître l'existence de l'azote. Presqu'au même moment, Scheele arrivait au même résultat. Très peu de temps après, en 1775, Lavoisier, par ses expériences si précises, établit d'une manière définitive la composition de l'air atmosphérique. Il montra qu'il contient environ les 4/5 de ce gaz irrespirable, qu'on nommait jusque-là la *mofette* ou air méphitique. Étudiant ses propriétés de plus près qu'on ne l'avait fait jusque-là, il lui donna le nom d'azote.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'azote est un gaz incolore et inodore.

Sa densité par rapport à l'hydrogène est 14. Sa densité par rapport à l'air est 0,97200 (MM. Dumas et Boussingault) ou 0,97137 (M. Regnault).

La chaleur spécifique, mesurée à pression constante et rapportée à l'eau est 0,2438 (M. Regnault).

Si, au lieu de rapporter cette chaleur spécifique à l'unité de poids, on la rapporte à l'unité de volume, on obtient 0,237 : elle est alors sensiblement la même que celle de l'oxygène et de l'hydrogène. On sait que tous les gaz simples pris à une grande distance de leur point de liquéfaction, exigent la même quantité de chaleur pour s'échauffer de 0° degrés à 1°.

Son indice de réfraction est 1,0005 (Dulong).

L'azote est très peu soluble dans l'eau : d'après Bunsen (*Méthodes gazométriques*), 1 volume d'eau à 4° dissout 0 vol. 018 d'azote ; à 20°, 0,014.

Il est un peu plus soluble dans l'alcool : 1 volume d'alcool à 0 degrés dissout 0,1263 d'azote.

Ce peu de solubilité dans l'eau est important à considérer pour certains phénomènes naturels. Il en résulte notamment que l'eau, laissée en contact avec l'air atmosphérique, dissout beaucoup moins l'azote que l'oxygène ; l'atmosphère particulière que les poissons ont à leur disposition à l'état de dissolution est donc beaucoup plus riche en oxygène que l'atmosphère véritable où nous vivons.

L'azote a été longtemps considéré comme un gaz permanent. Faraday, en effet, avait constaté qu'il ne se liquéfie pas à une température de — 110 degrés sous une pression de 50 atmosphères. Tout récemment, M. Cailletet est arrivé à liquéfier l'azote par la méthode si remarquable qu'il a appliquée à presque tous les gaz et qui a déjà été décrite dans l'*Encyclopédie chimique*. On se rappelle qu'elle est fondée sur l'énorme refroidissement qui se produit dans une masse gazeuse soumise à une détente brusque. Lorsque dans l'appareil de M. Cailletet, la température ambiante étant de 13 degrés, on comprime de l'azote à 200 atmosphères, puis qu'on cesse brusquement la compression, on observe nettement la liquéfaction du gaz. Avec une pression de 300 atmosphères, le phénomène est encore plus marqué. L'azote est, parmi les anciens gaz permanents, celui qui se prête le mieux à ces expériences de liquéfaction et c'est en général avec lui qu'on les répète dans les cours.

Le spectre de l'azote a été étudié par M. Wüllner et par M. Salet.

Dans le tube de Plücker, avec la bobine sans condensateur, l'azote donne un spectre primaire cannelé, formé de bandes. Avec la machine de Holtz ou la bobine de Rumkorff munie d'un condensateur, on a un spectre secondaire de lignes.

PROPRIÉTÉS ORGANOLEPTIQUES.

L'azote est impropre à la respiration : les animaux plongés dans une atmosphère uniquement composée de ce gaz y meurent assez rapidement. C'est cette propriété qui lui a fait donner le nom d'azote (α, privatif et ζωη, vie). Ce n'est pas cependant que l'azote soit délétère ; il n'agit en aucune façon comme certains gaz, tels que l'oxyde de carbone, qui sont de véritables poisons. Son rôle dans la respiration est simplement inerte ; dans les conditions ordinaires, il ne sert qu'à diluer l'oxygène de l'air atmosphérique. Aussi, peut-on faire respirer les animaux dans une atmosphère formée d'azote et d'oxygène (MM. Regnault et Reiset) ; la seule différence est qu'avec l'hydrogène, qui a une conductibilité relativement grande pour la chaleur, l'animal se refroidit davantage et consomme en conséquence un peu plus d'oxygène.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Inertie de l'azote. — Pendant longtemps, on n'a connu à l'azote que des propriétés purement négatives : on pouvait dire ce qu'il ne fait pas, on ne pouvait

pas dire ce qu'il fait. Il est impropre à la respiration, mais il n'est pas délétère. Il éteint les corps en combustion. Il ne paraît avoir aucun caractère chimique positif.

Cette inertie apparente de l'azote a donné beaucoup à réfléchir. La conception même d'un corps simple semble indiquer que lorsqu'il est à l'état de liberté, ses affinités ne sauraient être satisfaites. Aussi, on s'est demandé quelquefois si l'azote gazeux tel que nous le connaissons est vraiment un corps simple, tout au moins s'il n'est pas sous un état allotropique particulier[1]. D'un autre côté, n'est-il pas bien singulier de voir l'azote en masse si énorme dans l'atmosphère, et n'y paraissant destiné qu'à diluer l'oxygène, qu'à atténuer les réactions du véritable principe actif, sans rien faire par lui-même?

L'importance de cette question a augmenté à mesure que les progrès de la chimie ont fait voir le rôle capital de l'azote dans la composition des corps des êtres vivants. Il fait partie constituante de la fibrine, de l'albumine, de la caséine, c'est-à-dire des principes les plus essentiels à l'organisme, soit chez les végétaux, soit chez les animaux.

L'effet du fumier est principalement de fournir l'azote à la végétation, et c'est pour cela qu'on a cherché à le remplacer par des engrais azotés artificiels (guano, azotate de soude naturel, sulfate d'ammoniaque, etc.) L'azote n'a donc pas un rôle aussi négatif qu'on pouvait le croire autrefois; il a au contraire une fonction considérable dans les grandes harmonies naturelles. Il nous reste à savoir comment l'azote, si inerte dans l'atmosphère, peut passer à l'état de principe actif et finir par s'incorporer à l'organisme des êtres vivants.

Réactions directes de l'azote sur certains corps. — Les expériences successives des différents chimistes ont fini par montrer que l'azote libre possède, dans quelques cas spéciaux, des affinités chimiques très puissantes.

L'azote peut se combiner directement à plusieurs corps simples, notamment : le bore, le titane, le magnésium, le silicium, le chrome : la combinaison se fait au rouge sombre.

La réaction directe du bore sur l'azote gazeux a été signalée par MM. Henri Sainte-Claire Deville et Wöhler (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XLVI, p. 185); elle fait l'objet d'une curieuse expérience de cours. On recueille une certaine quantité d'azote dans un gazomètre et on lui fait traverser un flacon contenant de l'acide sulfurique. On place le bore à l'état de poudre amorphe dans une nacelle de platine disposée elle-même dans un tube de verre. On chauffe au rouge sombre, en faisant arriver un courant rapide d'azote; à un certain moment, on voit l'incandescence commencer, et elle se propage dans toute la masse, comme s'il s'agissait de la combustion de l'amadou.

L'affinité du titane pour l'azote n'est pas moins remarquable. Elle est telle qu'il

1. Cette question n'est pas encore absolument résolue.

M. Berthelot a montré qu'il ne paraît pas exister pour l'azote de modification électrique permanente analogue à celle de l'oxygène qui constitue l'ozone (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIII, 2e semestre 1876, p. 677 et 678).

M. Mascart a fait remarquer que, dans les composés de l'azote, la réfraction est augmentée par la combinaison, tandis qu'avec les autres corps simples elle se trouve diminuée (*Comptes rendus*, 13 mai 1878).

est très difficile d'obtenir du titane métallique exempt d'azote : le métal chaud absorbe en effet avec la plus grande avidité l'azote de l'air qui est dans les appareils ou qui passe à travers les pores des creusets (Wöhler, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXIX ; MM. Wöhler et Henri Sainte-Claire Deville, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome LII, p. 92.)

Parmi les quelques réactions directes de l'azote, citons encore la production de cyanure au rouge avec le charbon en présence de carbonate de potasse[1]. Cette réaction, très remarquable, est bien réelle, mais elle est extrêmement limitée : on n'a jamais pu fixer ainsi qu'une très petite quantité d'azote. Une usine avait été établie à Newcastle d'après ces principes afin de fabriquer en grand le cyanure de potassium nécessaire à la production du prussiate de potasse K^2FeCy^3; elle n'a pu fonctionner que quelques mois. MM. Marguerite et de Sourdeval ont montré récemment qu'avec un mélange de carbonate de baryte et de charbon, la formation du cyanure au moyen de l'azote devient plus facile.

Schönbein avait annoncé que l'azote libre peut, à la température ordinaire, se combiner à l'ozone en présence des alcalis pour donner des azotates. Ces expériences ont été reprises avec un très grand soin par M. Berthelot (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 8 janvier 1877) ; il n'est arrivé qu'à des résultats négatifs : d'après lui, les assertions erronées de Schönbein seraient venues de l'emploi de réactifs impurs.

Il est bien reconnu aujourd'hui que l'azote libre peut, quoique en petite quantité, se combiner directement à l'oxygène dans ce qu'on appelle les *oxydations par entraînement*, c'est-à-dire lorsqu'il se trouve en présence de corps qui s'oxydent eux-mêmes. Ainsi, quand on fait brûler de l'hydrogène à l'air, on constate la formation d'un peu d'acide azotique. Des phénomènes analogues, étudiés par MM. Chevreul, Boussingault, Cloëz, etc., se retrouvent dans un grand nombre de circonstances et seront décrits en détail à l'occasion de la nitrification.

Réactions de l'azote sous l'influence de l'étincelle ou de l'effluve électrique. — C'est surtout sous l'influence de l'électricité que l'azote se montre apte à contracter des combinaisons.

1° La découverte capitale et déjà bien ancienne faite à ce point de vue est celle de Cavendish. Sous l'influence des étincelles électriques, l'azote et l'oxygène peuvent se combiner directement.

L'expérience se fait ordinairement en faisant jaillir l'étincelle d'une bobine d'induction entre deux fils de platine disposés dans un petit tube contenant de l'air atmosphérique, dans des conditions telles qu'il ne puisse pas se renouveler trop facilement : au bout de dix à quinze minutes, on peut, avec un papier de tournesol légèrement humide, manifester la production d'un acide qui n'est autre que l'acide azotique.

MM. Fremy et E. Becquerel ont réalisé cette même expérience dans des conditions plus rigoureuses, en opérant sur de l'air parfaitement desséché : c'est alors

1. M. Berthelot pense que dans cette production de cyanure de potassium, il se forme d'abord de l'acétylure de potassium, corps analogue à l'acétylène et susceptible comme lui de fixer de l'azote pour fournir les cyanures, c'est-à-dire des composés du même type que l'acide cyanhydrique.

de l'acide hypoazotique AzO^4 qui se produit, et il se manifeste par sa couleur rouge orangée. On prend pour cela un grand ballon d'au moins un litre ; on sèche l'air qu'il contient en y maintenant pendant plusieurs heures des morceaux de chlorure de calcium, après avoir bouché le ballon : on introduit ensuite des électrodes de platine (fils un peu gros passant dans des tubes de verre) et l'on fait jaillir l'étincelle électrique : une petite bobine d'induction suffit.

La figure ci-dessous montre la disposition de cette expérience.

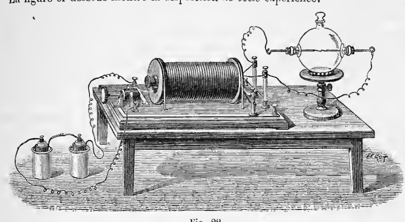


Fig. 22.

La découverte de Cavendish a une grande importance parce qu'elle n'est autre chose que la reproduction d'un phénomène qui doit se passer dans la nature sur une grande échelle au moment des orages. Divers chimistes, particulièrement Liebig, M. Boussingault, etc., ont constaté en effet que les pluies d'orages contiennent des quantités très notables d'acide azotique ou azoteux, combinés à l'ammoniaque. C'est là certainement l'une des réactions par lesquelles l'azote inerte de l'atmosphère passe à un état tel qu'il puisse être absorbé par les végétaux qui, se l'assimilant, le convertissent en principes nutritifs.

M. Berthelot a examiné en détail cette nitrification de l'azote sous l'influence de l'étincelle électrique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 8 janvier 1877). Il a constaté que, dans un mélange d'oxygène et d'air, soumis à l'action d'effluves électriques très puissantes, la production de l'ozone et celle des composés nitreux ont lieu simultanément, mais en proportions inégales. Si l'on diminue la tension électrique qui produit les effluves, l'ozone se forme encore et même assez rapidement, tandis que la formation des composés nitreux devient inappréciable. Les deux productions d'ozone et de composés nitreux ne sont donc aucunement corrélatives. Nous avons déjà dit que M. Berthelot a montré en outre que l'ozone n'agit pas directement sur l'azote à la température ordinaire.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer l'énorme grandeur du travail fourni par l'étincelle électrique dans la nitrification directe de l'azote, telle que l'établit l'expérience de Cavendish. D'après M. Berthelot (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 5 juin 1876), la réaction se fait avec absorption de chaleur :

$$Az + O^4 = AzO^4 \qquad - 24\,300 \text{ calories}$$
$$14^{gr} + 32^{gr}.$$

L'électricité agit ici en fournissant du travail, de même que dans la plupart des autres synthèses chimiques :

$$O^4 + O^2 = O^6 \text{ (ozone)} \quad — 29\,600 \text{ calories.}$$
$$C^4 + H^2 = C^4H^2 \text{ (acétylène)} \quad — 64\,000 \text{ calories.}$$

2° L'azote, sous l'influence de l'étincelle électrique, peut encore donner lieu à quelques autres réactions chimiques moins importantes que celles de Cavendish, mais qui montrent également comment il arrive à sortir de son inertie.

Mêlé à l'hydrogène et soumis à l'étincelle électrique, il donne des quantités très petites, mais appréciables d'ammoniaque. Cette réaction a été constatée successivement par M. Chabrier, MM. Fremy et E. Becquerel, MM. Paul et Arnould Thenard. L'expérience peut se faire au moyen des appareils de production de l'ozone, en y introduisant le mélange gazeux ($Az + H^3$), soit 2 vol. d'azote pour 6 vol. d'hydrogène. Au bout de dix minutes, dans l'appareil de MM. Thenard, le papier de tournesol rouge prend la réaction alcaline; au bout de deux heures on sent l'odeur de l'ammoniaque. La transformation, rapide au début, se ralentit peu à peu, parce qu'elle est limitée par la réaction inverse, c'est-à-dire par la décomposition que l'électricité détermine dans le gaz ammoniac formé. Mais si l'expérience se fait en présence d'un acide, la transformation est plus prompte, parce que l'acide absorbe l'ammoniaque au fur et à mesure de la production (MM. Thenard, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1873, 1er semestre, pages 983 et 1508). M. Berthelot a précisé ces expériences en montrant que la proportion d'azote et d'hydrogène qui se combinent dans le mélange ($Az + H^3$) est à peu près de six centièmes (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 12 juin 1876, p. 1360).

3° Une autre réaction chimique importante de l'azote produite sous l'influence de l'étincelle électrique, est sa combinaison à l'un des plus simples des carbures d'hydrogène, l'acétylène C^4H^2. M. Berthelot a montré qu'il se forme alors de l'acide cyanhydrique : ici encore la réaction est limitée par l'action inverse :

$$C^4H^2 + Az^2 = (C^2AzH)^2.$$

4° Enfin M. Berthelot, dans un travail récent et très important, a montré que sous l'influence des effluves électriques, même les plus faibles, l'azote gazeux peut être absorbé par un grand nombre de matières organiques, notamment par celles qui appartiennent à la catégorie des hydrates de carbone, par exemple par la cellulose (papier) et par la dextrine. On trouvera le détail de ces expériences dans les mémoires originaux de M. Berthelot (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 5 juin 1876, 12 juin 1876, 2 octobre 1876, 23 juillet 1877, et *Annales de chimie et de physique*, année 1877, tome XII). Résumons les principales.

On opère avec l'appareil qui a servi à M. Berthelot pour ses recherches sur l'ozone : on y introduit une certaine quantité d'azote qui reste la même pendant toute l'expérience sans qu'on renouvelle le gaz ; on ajoute une très petite quantité de matière organique, et l'on fait agir pendant très longtemps si cela est nécessaire, l'effluve électrique (décharge silencieuse).

Avec la benzine, l'expérience est très nette : 1 gramme de benzine absorbe en quelques heures 4 à 5 centimètres cubes d'azote. La réaction s'opère principale-

ment entre le gaz azote et la benzine électrisée en vapeur ou sous forme de couches liquides très minces. Elle donne lieu a un composé polymérique et condensé, qui se rassemble à l'état de résine solide, à la surface des tubes de verre à travers lesquels la décharge s'effectue. Ce composé, chauffé fortement, se décompose avec dégagement d'ammoniaque. Mais l'ammoniaque libre ne préexiste, ne se forme par l'effluve ni à l'état dissous dans l'excès de benzine ni dans les gaz. Il y a donc fixation directe de l'azote sur la matière organique.

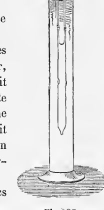


Fig. 25.

Des phénomènes semblables s'observent avec l'essence de térébenthine et le gaz des marais.

De même, le papier blanc à filtre (cellulose) ou les principes ligneux légèrement humectés et mis en présence de l'azote pur, sous l'influence de l'effluve, en absorbent dans l'espace de huit à dix heures une dose très notable. Il suffit de chauffer ensuite fortement le papier avec de la chaux sodée pour en dégager une grande quantité d'ammoniaque. L'ammoniaque ne se produit d'ailleurs que vers le rouge sombre, par la destruction d'un composé particulier et fixe, précisément comme avec les carbures d'hydrogène.

On peut remplacer l'azote libre par l'air : les phénomènes restent les mêmes.

M. Berthelot, après avoir exécuté ces expériences au moyen de très fortes tensions électriques (grosse bobine de Ruhmkorff), les a reprises en ne faisant intervenir que de très faibles tensions électriques, semblables à celle qui se produisent incessamment dans l'atmosphère.

L'appareil employé se compose de deux tubes de verre mince, tous deux complètement fermés à la lampe et dont l'un est enfermé dans l'autre. Dans le tube intérieur se trouve une feuille d'argent ou de platine, jouant le rôle d'armature interne, roulée en cylindre et appliquée contre la paroi. Elle est fixée à une extrémité avec un fil de platine soudé dans le tube intérieur et soudé également dans le tube extérieur. On met ce fil de platine en communication avec un conducteur électrisé par l'atmosphère, de façon à établir l'armature interne en équilibre électrique avec une certaine couche atmosphérique. D'autre part, une feuille d'étain mince, enroulée autour du tube extérieur à l'air libre, joue le rôle d'armature externe, mise en communication avec un sol conducteur. Un certain intervalle de verre sépare la feuille d'étain du fil de platine, et cet intervalle est soigneusement enduit d'une triple couche de gomme laque, afin de prévenir toute déperdition hygrométrique et toute communication entre les deux armatures. C'est entre les deux tubes de verre, dans l'espace annulaire qui les sépare, que l'on introduit l'azote pur, ou bien l'air ordinaire, après y avoir disposé soit de longues bandelettes de papier blanc à filtre humide, soit deux ou trois gouttes d'une solution sirupeuse de dextrine. Ces introductions de gaz et de matières diverses se font à l'aide de tubes à gaz soudés aux extrémités et que l'on ferme soigneusement à la lampe après l'introduction. Celle-ci précède d'ailleurs la pose de l'armature d'étain et celle du vernis de gomme laque.

Pour opérer sur de plus grandes quantités de matières, on remplaçait les deux tubes par deux grands cylindres de verre concentriques recouverts d'une cloche pour les préserver de la poussière. L'appareil prenait alors la forme ci-contre (fig. 24) :

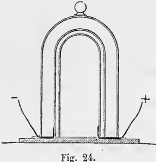


Fig. 24.

Dans certaines expériences, on supprimait les armatures métalliques et on plaçait les gaz dans l'espace annulaire qui sépare deux tubes de verre concentriques soudés l'un à l'autre par leur partie supérieure. Le tube intérieur est alors ouvert et rempli d'acide sulfurique étendu, le tube extérieur est fermé à la lampe et plongé dans une éprouvette contenant le même acide. — Entre les deux armatures, on établissait une différence de tension électrique très faible; souvent, c'était celle que produit une pile de cinq éléments Leclanché, sans fermer le circuit : ordinairement, c'était simplement la différence du potentiel entre le sol et une couche d'air située à 2 mètres au-dessus. — Au bout de deux mois, une certaine quantité d'azote, un ou plusieurs milligrammes par tube, se fixe sur la matière organique. Il ne s'était formé, d'ailleurs, aucune trace d'acide azotique.

Comme le nombre des tubes susceptibles d'être disposés dans le même circuit peut être très multiplié sans restreindre les effets électriques ni les effets chimiques qui en dérivent, on voit que la quantité d'azote susceptible d'être fixé sur une surface recouverte de matières organiques pourrait être rendue extrêmement considérable sans faire intervenir une source de fixation autre que la différence naturelle de potentiel entre le sol et les couches d'air situées à 2 mètres plus haut.

« Ces expériences, dit M. Berthelot, mettent en lumière l'influence d'une cause naturelle à peine soupçonnée jusqu'ici, et cependant des plus considérables sur la végétation. Lorsqu'on s'est préoccupé de l'électricité atmosphérique jusqu'à ce jour en agriculture, ce n'a guère été que pour s'attacher à ses manifestations lumineuses et violentes, telle que la foudre et les éclairs. Dans toute hypothèse, on a envisagé uniquement la formation des acides nitrique, nitreux et du nitrate d'ammoniaque; il n'y a pas eu jusqu'à présent d'autre doctrine relative à l'influence de l'électricité atmosphérique pour fixer l'azote sur les végétaux. Or il s'agit, dans ces expériences, d'une action toute nouvelle, absolument inconnue, qui fonctionne incessamment sous le ciel le plus serein, et qui détermine une fixation *directe* de l'azote sur les principes des tissus végétaux... Ces actions ne sauraient être d'ailleurs que très limitées ; autrement, les matières humiques du sol devraient s'enrichir rapidement en azote : tandis que la régénération des matières azotées naturelles, épuisées par la culture, est au contraire, comme on le sait, excessivement lente. Cependant elle est incontestable ; car on ne saurait expliquer autrement la fertilité indéfinie des sols qui ne reçoivent aucun engrais, tels que les prairies des hautes montagnes étudiées par M. Truchot, en Auvergne. Je rappellerai, en outre, que M. Lawes et Gilbert, dans leurs célèbres expériences agricoles de Rothamsted, arrivent à cette conclusion : que l'azote de certaines récoltes de légumineuses surpasse la somme de l'azote contenu dans la semence, dans le sol, dans les engrais, même en y ajou-

tant l'azote fourni par l'atmosphère sous les formes connues d'azotate et de sels ammoniacaux : résultat d'autant plus remarquable qu'une portion de l'azote combiné s'élimine d'autre part en nature pendant les transformations naturelles des produits végétaux. Les auteurs en ont conclu qu'il devait exister dans la végétation quelque source d'azote, demeurée jusqu'à présent inconnue. C'est précisément cette source inconnue d'azote qui paraît indiquée dans ces expériences sur les réactions chimiques provoquées par l'électricité à faible tension, et spécialement par l'électricité atmosphérique.

« Comparons encore les données quantitatives de ces expériences à la richesse en azote des tissus et organes végétaux qui se renouvellent chaque année. Les feuilles des arbres renferment environ 8 millièmes d'azote; la paille de froment, 3 millièmes à peu près. Or l'azote fixé sur la dextrine dans mes essais, au bout de huit mois, s'élevait à 2 millièmes environ, c'est-à-dire qu'il s'était formé une matière azotée d'une richesse à peu près comparable à celle des tissus herbacés, que la végétation produit dans le même espace de temps. »

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

L'azote se reconnaît par sa propriété d'éteindre les corps enflammés et par tous ses caractères négatifs.

Ainsi il n'est absorbé ni par la potasse, ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide pyrogallique en dissolution alcaline. Il est sensiblement insoluble dans l'eau.

Dans toutes les analyses de gaz, il reste donc comme résidu.

Le seul caractère positif de l'azote que l'on puisse sans trop de difficulté mettre en évidence est sa combinaison à l'oxygène, sous l'influence de l'étincelle électrique. Le gaz bien sec est additionné d'oxygène et introduit sur la cuve à mercure dans une éprouvette où arrivent deux fils de platine. On fait éclater dans l'intérieur du mélange gazeux, les étincelles d'une forte machine de Ruhmkorff, en employant les dispositions indiquées par M. Berthelot (fig. 25). Au bout de deux ou trois décharges, on voit apparaître la teinte caractéristique des vapeurs d'acide hypoazotique. Certaines vapeurs ou certains gaz azotés peuvent donner des résultats analogues, mais on les distingue par leurs autres réactions.

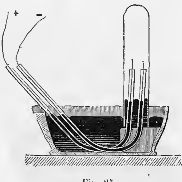


Fig. 25.

ÉTAT NATUREL.

L'azote existe à l'état de liberté dans l'air atmosphérique, dont il forme environ les quatre cinquièmes. On voit quelle énorme masse d'azote se trouve ainsi à la surface de notre globe.

On a trouvé l'azote en petite quantité à l'état d'azotures métalliques, principalement d'azotures de fer, dans certaines météorites.

PRÉPARATION DE L'AZOTE.

L'azote se retire en général de l'air atmosphérique, en absorbant l'oxygène par un réactif convenable. On recueille le gaz sur l'eau, et exceptionnellement sur le mercure.

Préparation par le phosphore. — On peut se servir, pour enlever l'oxygène de l'air, du phosphore employé soit à froid, soit à chaud.

A froid, l'absorption de l'oxygène de l'air par le phosphore exige quelques heures pour être complète. On prépare ainsi très souvent de l'azote en introduisant des bâtons de phosphore dans des éprouvettes pleines d'air.

A chaud, l'action du phosphore sur l'air permet de préparer en quelques instants de grandes quantités d'azote (fig. 26). On place sur une cuve à eau un bouchon de liège qui supporte une petite coupelle ou une petite capsule contenant un fragment de phosphore : on enflamme, puis on recouvre d'une cloche de verre que l'on maintient pendant la combustion. Le phosphore absorbe en brûlant l'oxygène de l'air qui se trouve dans la cloche; l'excès de phosphore se change en partie en phosphore rouge : après refroidissement, on obtient de l'azote. Ce gaz, étant abandonné quelques heures au repos, laisse déposer l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau; mais il renferme encore des traces d'oxygène, et de la vapeur de phosphore : il est d'ailleurs humide.

Lorsqu'on veut purifier complètement l'azote ainsi obtenu, on absorbe d'abord l'oxygène en laissant séjourner un bâton de phosphore. On détruit ensuite la vapeur de phosphore au moyen de quelques bulles de chlore qui forment du chlorure de phosphore, que l'eau décompose aussitôt. On introduit enfin dans la cloche un morceau de potasse, qui absorbe le chlore employé en excès et qui retient en même temps les très minimes quantités d'acide carbonique provenant de l'air atmosphérique. Il ne reste plus qu'à dessécher l'azote au moyen du chlorure de calcium ou de la potasse caustique solide, après l'avoir fait passer sur la cuve à mercure.

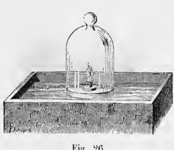


Fig. 26.

Préparation par le cuivre chauffé au rouge. — On peut encore retirer l'azote de l'air atmosphérique en absorbant l'oxygène par du cuivre chauffé au rouge.

On emploie l'appareil suivant (fig. 27):

L'air est contenu dans un grand flacon, d'où on le déplace en faisant arriver de l'eau, autant que possible avec une vitesse constante, par exemple en déter-

minant son écoulement au moyen d'un flacon de Mariotte. Il faut s'arranger de manière à ne faire passer le courant d'air qu'assez lentement, afin d'avoir de l'azote bien pur.

On peut faire traverser d'abord à l'air un tube contenant des fragments de potasse caustique, qui le débarrassent de son humidité ainsi que des très minimes quantités d'acide carbonique qu'il peut contenir. Il arrive ensuite dans un tube contenant une longue colonne (un mètre environ) de cuivre chauffé au rouge. L'oxygène est absorbé. On recueille de l'azote.

Ce procédé de préparation de l'azote par le cuivre et l'air n'a d'autre inconvénient que de ne pas se prêter à une production indéfinie d'azote : au bout d'un certain temps, le cuivre se recouvre d'oxyde et ne réagit plus sur l'air. Il faut alors, si l'on veut avoir une nouvelle quantité d'azote, régénérer le métal en faisant passer un courant d'hydrogène dans le tube chauffé au rouge, de manière à réduire l'oxyde de cuivre.



Fig. 27.

On peut, en faisant intervenir de l'ammoniaque, éviter cette sujétion et produire de l'azote en quantité indéfinie (Sidney Lupton, *Bulletin de la Société chimique*, 2e semestre 1876, tome XXVI, p. 337). On fait passer l'air dans une dissolution d'ammoniaque du commerce, avant de l'envoyer sur le cuivre chauffé au rouge. Le métal sert ainsi indéfiniment sans s'altérer parce que l'oxyde de cuivre est réduit au fur et à mesure de sa formation, grâce à l'hydrogène que donne le gaz ammoniac en se décomposant par la chaleur en présence du cuivre :

$$6\,O + 2\,AzH^3 = 6\,HO + 2\,Az.$$

On recueille ainsi à la fois l'azote de l'air (qui forme la plus grande partie du gaz obtenu) et de l'azote provenant de l'ammoniaque : le cuivre n'intervient que par sa présence, et l'on peut diminuer beaucoup la longueur de la couche de métal.

Préparation par l'air, le cuivre et la dissolution d'ammoniaque à froid. — M. Berthelot a signalé l'emploi de cette réaction comme permettant d'obtenir facilement de l'azote pur (*Bulletin de la Société chimique*, année 1870, 1er semestre, t. XIII, p. 314).

Dans un flacon de 10 à 15 litres, on introduit 200 grammes environ de tournure de cuivre, et une quantité d'ammoniaque liquide capable de recouvrir en partie le métal. On ferme le flacon avec un bouchon muni d'un tube de sûreté et d'un tube à dégagement (ce dernier étant bouché à son extrémité libre, par le moyen d'un caoutchouc et d'une baguette de verre ou d'une petite pince). On abandonne le tout pendant un jour ou deux, en agitant de temps en temps. L'oxygène de l'air contenu dans le flacon est absorbé complètement, ainsi que celui de l'air qui peut rentrer par le tube de sûreté, en raison des variations de pression et de température.

Cela fait, on déplace l'azote du flacon à l'aide de l'eau contenue dans une autre flacon de même capacité, eau que l'on a dépouillée de l'oxygène dissous à l'aide d'un peu d'ammoniaque et de tournure de cuivre. On lave l'azote dans l'acide sulfurique concentré et on le recueille sur l'eau ou sur le mercure, à moins qu'on ne veuille l'utiliser immédiatement dans quelque réaction.

Préparation par l'hypobromite de potasse et le sel ammoniac. — L'hypobromite de potasse en dissolution, ajouté à du sel ammoniac, donne lieu à froid à un dégagement immédiat d'azote : cette réaction permet de préparer ce gaz dans un appareil continu semblable à ceux de M. Henri Sainte-Claire Deville pour l'hydrogène et l'acide carbonique.

Diverses réactions où se produit l'azote. — Nous venons de donner les procédés habituels de préparation de l'azote. Ce gaz se produit également dans un assez grand nombre de circonstances, dont nous mentionnerons les principales.

1° L'azote peut être obtenu en décomposant une dissolution d'ammoniaque au moyen du chlore. Le chlore tend alors à prendre l'hydrogène de l'ammoniaque pour former de l'acide chlorhydrique, qui s'unit à l'excès d'ammoniaque pour former du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$4\,AzH^3 + 3\,Cl = Az + 3\,(AzH^3,HCl).$$

L'expérience se fait en introduisant dans un tube, long d'environ 1 mètre et fermé par un bout, une dissolution de chlore qui doit occuper les 9/10es de la longueur du tube : on achève de remplir avec une dissolution d'ammoniaque. On bouche le tube avec le pouce et on le renverse sur une cuve à eau ; la réaction se détermine aussitôt et l'on voit se dégager des bulles d'azote qui se réunissent dans la partie supérieure du tube.

L'azote que l'on obtient ainsi a presque toujours une odeur piquante, qui est due à la présence d'une trace de chlorure d'azote. Il faut éviter autant que possible la formation de ce corps, qui est éminemment explosif : pour cela, on doit toujours maintenir l'ammoniaque en excès. Dans la préparation telle que nous l'avons indiquée, on ne met que 1/10e de dissolution d'ammoniaque contre 9/10es de disso-

lution de chlore, mais cela tient à ce que l'ammoniaque est incomparablement plus soluble dans l'eau que le chlore.

2° On obtient facilement l'azote exempt de produits nitreux en faisant agir une dissolution de chlorure de chaux du commerce sur du chlorhydrate d'ammoniaque solide ou sur une dissolution d'ammoniaque caustique (M. Marchand, *Journal de Chimie médicale*, t. X, p. 15, et *Jahresbericht der Fortschritte der Chemie*, t. XXIV, p. 46). De même un mélange de chlorure de chaux et de sulfate d'ammoniaque produit à froid un dégagement d'azote (Crace Calvert, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XIX, p. 796).

3° L'azotite d'ammoniaque peut donner de l'azote quand on le chauffe : il se décompose alors en eau et azote (M. Pelouze) ; cette réaction est tout à fait parallèle à celle qui permet, au moyen de l'azotate d'ammoniaque, de produire le protoxyde d'azote :

$$AzH^3, AzO^3, HO = 2\,Az + 4\,HO.$$
$$AzH^3, AzO^5, HO = 2\,AzO + 4\,HO.$$

On peut susbtituer à l'azotite d'ammoniaque un mélange d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque.

4° L'azotate d'ammoniaque chauffé vers 180° avec du bioxyde de manganèse, donne une réaction violente et un dégagement d'azote (M. Gatehouse, *Chemical News*, tome XXXV, p. 118). Ce gaz est mêlé de vapeurs intenses et d'oxygène si la température s'élève au-dessus de 215° parce qu'alors l'azotate de manganèse se décompose. La réaction principale est :

$$4\,(Az\,H^4\,O, AzO^5) + 2\,MnO^2 = 2\,MnO, AzO^5 + 16\,HO + 6\,Az.$$

5° On peut enlever à l'air l'oxygène qu'il contient au moyen d'un mélange de dissolutions de potasse et d'acide pyrogallique.

BIBLIOGRAPHIE.

Historique. — Œuvres de Lavoisier, publiées par M. Dumas : tome 1er, notamment aux pages 35 et suivantes ; 46 et suivantes, 654 et suivantes ; — tome II, p. 676 et suivantes. — Hœfer, Histoire de la chimie.

Propriétés physiques. — Liquéfaction de l'azote : M. Cailletet, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 31 décembre 1877, et Annales de chimie et de physique, septembre 1878. — Spectre de l'azote : M. Wüllner, Annales de Poggendorff, t. CXXXVII, et Bulletin de la Société chimique, année 1869, tome XII, p. 445 ; M. Salet, Comptes rendus de l'Académie des sciences, année 1876, tome LXXXII, p. 223 et 274. — Réfraction des composés de l'azote, comparée à celle de l'azote gazeux : M. Mascart, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 13 mai 1878. — Solubilité : Méthodes gazométriques de M. Bunsen, traduites en français par M. Schneider, p. 308.

Propriétés chimiques. — Action du bore : MM. Henri Sainte-Claire Deville et Wöhler, Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XLVI, p. 185. — Action du titane : Wöhler, Annales de chimie et de physique, 3e série, t. XXIX ; M. Wöhler et Henri Sainte-Claire Deville, Annales de chimie et de physique, 3e série, t. LII, p. 92. — L'azote n'agit pas sur l'ozone : M. Berthelot, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 8 janvier 1877, et Annales de chimie et de physique, 5e série, t. XII, p. 441. — Questions relatives à l'action de l'azote sur l'oxygène sous l'influence de l'électricité : M. Berthelot, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 5 juin 1876 et 8 janvier 1877. — Action de l'azote sur l'hydrogène sous l'influence de l'électricité : M. Thenard, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1873, 1er semestre, p. 983 et 1508;

M. Berthelot, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 12 juin 1876, p. 1360. — Action de l'azote sur les matières organiques, sous l'influence de l'électricité : M. Berthelot, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 5 et 12 juin 1876, 2 octobre 1876, 23 juillet 1877, et Annales de chimie et de physique, année 1877, t. XII.

Préparation. — Voir notamment : MM. Dumas et Boussingault, Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XII, p. 1005. — M. Sidney Lupton, Bulletin de la Société chimique 2e semestre 1876, tome XXVI, p. 337. — M. Berthelot, Bulletin de la Société chimique, année 1870, 1er semestre, t. XIII, p. 314.

Production. — M. Marchand, Journal de chimie médicale, t. X, p. 15; et Jahresbericht der Fortschritte der Chemie, t. XXIV, p. 46. — M. Crace Calvert, Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XIX, p. 796. — M. Gatehouse, Chemical News, t. XXXV, page 118.

AIR ATMOSPHÉRIQUE

Par M. URBAIN.

Densité rapportée à l'hydrogène = 14,44
Poids du litre à 0° et 760^{mm} = 1^{gr},293.

HISTORIQUE.

L'air atmosphérique fut pendant longtemps considéré comme un élément.

Mayow (né en 1645, mort en 1679) paraît le premier avoir entrevu sa véritable constitution : il constata que l'air était indispensable à la combustion, mais que ce n'était pas l'air tout entier qui était susceptible d'entretenir une flamme et que, lorsque cette dernière s'éteignait, après avoir brûlé dans une atmosphère limitée, il restait encore beaucoup d'air impropre à toute combustion.

Ces faits n'attirèrent pas l'attention des contemporains de Mayow et pendant près d'un siècle, furent complètement oubliés.

Ce fut Lavoisier qui, en 1775, établit d'une façon indiscutable la véritable composition de l'air, et prouva que cet air est formé d'un mélange de deux gaz, l'oxygène et l'azote, dont le premier seul est capable de se combiner aux métaux, lorsqu'on les chauffe au contact de l'atmosphère, et peut seul également entretenir la combustion ainsi que la respiration.

Pour démontrer ce fait capital, il utilisa la propriété que possède le mercure de se combiner avec l'oxygène de l'air à une température voisine de celle de son ébullition, et celle de l'oxyde de mercure de se décomposer au rouge, en régénérant le mercure et l'oxygène que ce métal avait fixé.

Dans son *Traité élémentaire de chimie*, ch. III, Lavoisier décrit cette mémorable expérience de la façon suivante :

Fig. 28.

« J'ai pris un matras A de 36 pouces cubes environ de capacité, dont le col BCDE était très long, et avait 6 à 7 lignes de grosseur intérieurement. Je l'ai courbé comme on le voit représenté (fig. 28)

de manière qu'il put être placé dans un fourneau MMNN, tandis que l'extrémité E de son col irait s'engager sous la cloche FG, placée dans un bain de mercure RRSS. J'ai introduit dans ce matras 4 onces de mercure très pur, puis, en suçant avec un siphon que j'ai introduit dans la cloche FG, j'ai élevé le mercure jusqu'en LL; j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande de papier collé, et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre.

Les choses ainsi préparées, j'ai allumé du feu dans le fourneau MMNN, et je l'ai entretenu presque continuellement pendant douze jours, de manière que le mercure fut échauffé jusqu'au degré nécessaire pour le faire bouillir.

Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle, il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très fines, qui allaient ensuite en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase et se réunissaient au reste du mercure. Le second jour, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles rouges, qui, pendant quatre ou cinq jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi elles ont cessé de grossir et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que la calcination du mercure ne faisait plus aucun progrès, j'ai éteint le feu et j'ai laissé refroidir les vaisseaux.

Le volume de l'air contenu, tant dans le matras que dans son col et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de 28 pouces et à 10° du thermomètre, était, avant l'opération, de 50 pouces cubes environ. Lorsque l'opération a été finie, ce même volume, à pression et température égales, ne s'est plus trouvé que de 42 à 43 pouces; il y avait eu par conséquent une diminution de volume d'un sixième environ.

D'un autre côté, ayant rassemblé soigneusement les parcelles rouges qui s'étaient formées, et les ayant séparées, autant qu'il était possible, du mercure coulant dont elles étaient baignées, leurs poids s'est trouvé de 45 grains.

J'ai été obligé de répéter plusieurs fois cette calcination du mercure en vaisseaux clos, parce qu'il est difficile, dans une seule et même expérience, de conserver l'air dans lequel on a opéré, et les molécules rouges ou chaux de mercure qui s'est formée.

L'air qui restait après cette opération, et qui avait été réduit aux cinq sixièmes de son volume par la calcination du mercure, n'était plus propre à la respiration ni à la combustion; car les animaux qu'on y introduisait y périssaient en peu d'instants, et les lumières s'y éteignaient sur-le-champ, comme si on les eût plongées dans de l'eau.

D'un autre côté, j'ai pris les 45 grains de matière rouge qui s'était formée pendant l'opération, je les ai introduits dans une très petite cornue de verre, à laquelle était adapté un appareil propre à recevoir les produits liquides et aériformes qui pourraient se séparer; ayant allumé du feu dans le fourneau, j'ai observé qu'à mesure que la matière rouge était échauffée, sa couleur augmentait d'intensité. Lorsque ensuite la cornue a approché de l'incandescence, la matière rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume, et en quelques minutes elle a entièrement disparu; en même temps il s'est condensé dans le petit récipient 41 grains et demi de mercure coulant et il a passé sous la cloche 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique

beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux.

Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre et y ayant plongé une bougie, elle y répandait un éclat éblouissant; le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme et une sorte de décrépitation, à la manière du phosphore, et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter. Cet air que nous avons découvert presque en même temps, M. Priestley, M. Schéele et moi, a été nommé par le premier *air déphlogistiqué*, par le second *air empyréal*. Je lui avais d'abord donné le nom d'*air éminemment respirable;* depuis on y a substitué celui d'*air vital*.

En réfléchissant sur les circonstances de cette expérience, on voit que le mercure, en se calcinant, absorbe la partie salubre et respirable de l'air, ou, pour parler d'une manière plus rigoureuse, la base de cette partie respirable; que la portion d'air qui reste est une espèce de mofette, incapable d'entretenir la combustion et la respiration; l'air de l'atmosphère est donc composé de deux fluides élastiques de nature différente et pour ainsi dire opposée.

Une preuve de cette importante vérité, c'est qu'en recombinant les deux fluides élastiques qu'on a ainsi obtenus séparément, c'est-à-dire les 42 pouces cubiques de mofette ou air non respirable, et les 8 pouces cubiques d'air respirable, on reforme de l'air, en tout semblable à celui de l'atmosphère, et qui est propre, à peu près au même degré, à la combustion, à la calcination des métaux et à la respiration des animaux. »

Tandis que Lavoisier exécutait ces expériences sur la composition de l'air, Schéele arrivait de son côté aux mêmes résultats.

Le chimiste suédois avait constaté que les sulfures alcalins sont susceptibles d'absorber une certaine partie de l'air atmosphérique et que le résidu gazeux non absorbable est impropre à la combustion.

Il employait pour cette expérience une dissolution de foie de soufre (sulfure de potassium); il introduisait une quantité déterminée de cette solution dans une bouteille dont il avait mesuré exactement le volume, puis il la bouchait et la renversait dans un vase plein d'eau. Au bout de quinze jours, en débouchant la bouteille sous l'eau, il constata qu'un vide s'était produit dans son intérieur, et que le liquide s'y précipitait rapidement. Il mesura le volume de gaz resté dans la bouteille et remarqua que tout corps enflammé s'éteignait dans ce gaz.

Mais Schéele ne put retirer du réactif qu'il avait employé l'oxygène qui avait été absorbé; par suite, son expérience n'est pas aussi probante, aussi indiscutable que celle de Lavoisier.

D'ailleurs, au point de vue de l'exactitude des déterminations, les procédés de Lavoisier et de Schéele laissaient tous deux à désirer. Lavoisier avait trouvé que l'air était formé de $\frac{5}{6}$ d'azote et de $\frac{1}{6}$ d'oxygène, tandis qu'en réalité il contient $\frac{1}{5}$ d'oxygène et $\frac{4}{5}$ d'azote. On s'explique en effet facilement que, dans l'expérience de Lavoisier, une portion de l'oxygène contenu dans l'éprouvette put échapper à l'absorption par le mercure renfermé dans la cornue. La méthode de Schéele con-

duirait à attribuer à l'air une composition de $\frac{1}{4}$ d'oxygène et $\frac{3}{4}$ d'azote. La cause d'erreur qui intervient dans cette expérience est la suivante : la solution de sulfure alcalin a été introduite dans la bouteille après ébullition préalable et par suite, privée de gaz. Placée au contact de l'air contenu dans la bouteille, non seulement elle a absorbé l'oxygène de cet air à cause de l'affinité des sulfures pour ce gaz, mais une certaine quantité d'azote s'est dissoute dans l'eau de la solution en vertu de sa solubilité dans ce liquide; par suite le volume du gaz comburant estimé de la sorte est plus grand qu'il ne l'est réellement.

Nous indiquerons bientôt les procédés plus exacts qui ont permis de fixer d'une manière précise les proportions d'oxygène et d'azote existant dans l'air atmosphérique, mais cet air renferme en même temps de faibles quantités d'autres composés, tels que de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque, des acides oxygénés de l'azote, de l'ozone, un principe hydrocarboné, des poussières minérales et organiques, etc. Parmi ces produits, l'acide carbonique et la vapeur d'eau sont de beaucoup les plus importants; les autres substances ne s'y trouvent qu'en proportion si faible qu'il faut opérer sur des volumes d'air considérables pour pouvoir en constater la présence.

Nous ferons connaître tout d'abord les méthodes permettant de doser l'acide carbonique et la vapeur d'eau contenus dans l'atmosphère ; nous saurons alors débarrasser l'air de ces impuretés lors des opérations qui auront pour but la détermination des quantités d'oxygène et d'azote qu'il renferme.

L'air atmosphérique contient toujours une certaine quantité de vapeur aqueuse et d'acide carbonique.

Pour reconnaître dans l'air la présence de la vapeur d'eau, il suffit de laisser pendant quelque temps un flacon rempli de glace exposé à l'air ; on le voit bientôt se recouvrir extérieurement d'une couche d'humidité, qui provient de la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.

Des corps avides d'eau , tels que le chlorure de calcium , l'acide métaphosphorique fondus, etc., peuvent servir aussi à démontrer la présence de la vapeur aqueuse dans l'atmosphère. Ces corps, abandonnés à l'air, augmentent de poids en absorbant une certaine quantité d'eau, qui les fait tomber en déliquescence.

On peut constater l'existence de l'acide carbonique dans l'air en exposant de l'eau de chaux pendant quelque temps au contact de cet air. L'acide carbonique, en se combinant avec la chaux, produit à la surface du liquide une croûte blanche et cristalline de carbonate de chaux insoluble dans l'eau.

Thenard a le premier employé, en 1812, une méthode propre à déterminer la proportion de gaz acide carbonique contenu dans l'air. Cette méthode consistait à faire le vide dans un ballon de verre d'une grande capacité, puis à y faire rentrer de l'air dont on absorbait l'acide carbonique en l'agitant avec une certaine quantité d'eau de baryte. Le poids du carbonate de baryte formé permettait de calculer celui de l'acide carbonique fixé. Si l'on suppose un ballon de 10 litres dans lequel on a fait dix fois le vide et que l'on a rempli d'air à dix reprises différentes, on aura en définitive opéré sur 100 litres d'air, donc on déterminera la teneur en acide carbonique comme il vient d'être dit.

Les expériences de Thenard l'on conduit à cette conclusion que l'air renferme environ $\frac{1}{4000}$ d'acide carbonique.

On doit à M. Boussingault une méthode très simple pour le dosage de la vapeur d'eau et de l'aide carbonique contenus dans l'air. Cette méthode consiste à faire passer, à l'acide de l'aspiration produite par l'écoulement d'un liquide, un volume déterminé de cet air à travers des réactifs absorbants renfermés dans une série de tubes en U. Les premiers tubes contiennent de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique, qui retiennent l'eau; les derniers tubes renferment de la potasse caustique qui absorbe l'acide carbonique. La figure 29 représente la disposition de l'appareil.

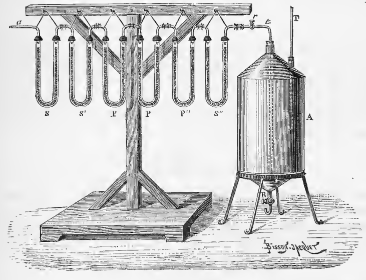


Fig. 29.

A est un vase cylindrique en tôle galvanisée de 50 à 100 litres de capacité, que l'on remplit entièrement d'eau et qui sert d'aspirateur. Il porte une tubulure à robinet R, à sa partie inférieure, terminée par un tube recourbé, afin d'éviter que l'air ne rentre par cet orifice pendant l'écoulement du liquide. A sa partie supérieure, se trouve une autre tubulure, donnant passage à un tube qui met en communication ce vase avec les appareils d'absorption. Ce tube descend jusqu'au fond de l'aspirateur, qui fonctionne dès lors comme un flacon de Mariotte à écoulement constant. Une autre tubulure reçoit un thermomètre T.

Les tubes en U, S et S', contiennent des fragments de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique; les tubes P, P', des fragments de pierre ponce imbibés d'une solution concentrée de potasse caustique, et le tube P'' des morceaux de potasse caustique fondue, afin d'arrêter la petite quantité d'eau que l'air, arrivant sec au sortir du tube S', aurait pu enlever à la solution de potasse des tubes P et P'. Enfin, le tube S'' contient de la ponce imbibée d'acide sulfurique, pour empêcher que la vapeur d'eau dont l'air se sature en arrivant dans l'aspirateur puisse venir influencer

les tubes précédents. Le dernier tube S est relié à un long tuyau dont l'extrémité est placée dans le lieu où doit être pris l'air à analyser.

En ouvrant les robinets R et r, l'eau de l'aspirateur s'écoule et détermine un appel d'air, qui traverse la série des tubes, et laisse toute son humidité dans les tubes S, S′ et tout son acide carbonique dans les tubes P, P′.

On a déterminé préalablement le volume de l'aspirateur, que l'on peut remplir et vider plusieurs fois, suivant que l'on veut opérer sur un volume d'air plus ou moins considérable. On a noté pendant l'expérience la hauteur barométrique H et la température t, donnée par le thermomètre de l'appareil. En appelant V le volume de l'eau écoulée et f la force élastique de la vapeur d'eau à t^o, on aura pour le volume de l'air ramené à 0° et sous la pression de 760 millimètres de mercure, qui a traversé les tubes absorbants :

$$\frac{V(H-f)}{(1+0{,}00367\,t)\,760.}$$

On a pesé avant l'expérience d'une part les tubes S et S′, d'autre part l'ensemble des tubes P, P′, P″ ; on les pèse de nouveau après le passage de l'air. L'augmentation de poids p des deux premiers donne la vapeur d'eau, celle des trois derniers p' l'acide carbonique, contenus dans le volume d'air qui les a traversés.

Or le poids de l'air qui a traversé ces tubes sera obtenu en ajoutant au poids de l'air sec entré dans l'aspirateur,

$$P=\frac{V(H-f)}{(1+0{,}00367\,t)\,760}\times 1.293,$$

les poids p de vapeur d'eau et p' d'acide carbonique, donnés par les pesées des tubes absorbants.

Nous en conclurons donc que 10 000 parties d'air en poids renferment un poids de vapeur d'eau représenté par

$$p\times\frac{10\,000}{P+p+p'}$$

et un poids d'acide carbonique.

$$p'\times\frac{10\,000}{P+p+p'}.$$

Si l'on voulait en déduire les proportions d'eau et d'acide carbonique en volume que renferme cet air, il faudrait diviser les poids précédemment trouvés de ces fluides par leurs densités respectives.

M. Isidore Pierre, dans ses expériences, a employé, au lieu de l'aspirateur que nous avons décrit précédemment, un appareil, imaginé par Brunner et formé de deux vases de même capacité, mobiles autour d'un axe horizontal, passant par le milieu du tuyau qui les réunit, et munis chacun d'un robinet. L'eau que renferme le compartiment supérieur s'écoule dans le vase inférieur, tandis que le gaz aspiré vient en prendre la place; quand ce dernier est rempli, il suffit de changer la position respective des deux réservoirs et de mettre le tuyau d'arrivée du gaz en communication avec le vase supérieur.

Cet aspirateur offre cet avantage que l'on n'a pas à le remplir d'eau chaque fois que l'on veut s'en servir, et, bien que présentant une capacité assez restreinte, il

permet de faire passer dans des tubes absorbants un volume de gaz aussi considérable qu'il peut être nécessaire d'en employer dans les expériences. La quantité du gaz qui a été aspiré s'obtient en multipliant le volume de l'un des vases par le nombre de fois que l'appareil a été retourné.

M. Pettenkoffer a dosé l'acide carbonique de l'air en faisant passer ce gaz dans des tubes contenant de l'eau de chaux, dont on avait déterminé la teneur en chaux à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique, et dont on prenait à nouveau le titre de la même façon après l'expérience (*Jour. für prakt. Chem.*, t. LXXXII, p. 32).

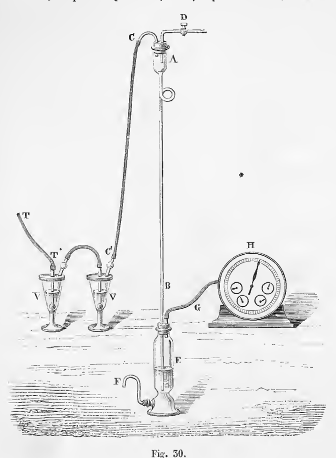


Fig. 30.

A l'Observatoire de Montsouris, on dose chaque jour le volume d'acide carbonique contenu dans un volume déterminé d'air atmosphérique. On a donné la préférence au dosage en volume, parce que, l'air et le gaz acide carbonique étant mesurés sensiblement à la même température, à la même pression et saturés de vapeur d'eau, on se trouve dispensé des corrections qu'exigent les analyses en poids; ce qui est à considérer pour une opération qui doit être répétée quotidiennement.

Pour ce dosage, on fait usage de deux barboteurs analogues à ceux qui ont été

décrits en parlant de la recherche de l'ozone dans l'air (voir page 61). Ces barboteurs renferment une solution de potasse au $\frac{1}{5}$.

L'air qui doit passer dans ces vases est aspiré par une trompe AB (fig. 30). L'eau arrive dans cette trompe par le robinet D, mais comme elle s'écoule plus rapidement en B qu'elle n'arrive en A, elle se divise en petites colonnes liquides, séparées par de l'air, qu'elles entraînent dans leur chute.

L'air extérieur s'introduit donc par le tuyau T T′, passe dans les barboteurs V,V′, puis par le tube C, C′ pénètre dans la trompe. Cet air, ainsi que l'eau de la trompe arrivent dans un récepteur E : l'eau s'écoule par le trop-plein F ; quant à l'air, il sort de l'appareil en traversant un compteur H qui sert à mesurer son volume.

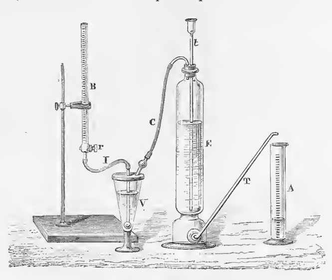


Fig. 31.

Chaque jour, à la même heure, on arrête l'opération ; on lit sur le compteur le volume d'air qui a passé depuis la veille, et on dose l'acide carbonique qui a été absorbé par la liqueur alcaline de la façon suivante :

Le barboteur V est relié par un tube de caoutchouc I avec une burette graduée B, remplie d'acide (fig. 31). L'autre orifice du barboteur est mis en communication avec une éprouvette à pied E, contenant une certaine quantité d'eau, surmontée d'une couche d'huile. Cette éprouvette porte à sa partie inférieure un tube T qui peut être incliné à volonté.

La pression de l'air renfermé dans l'éprouvette étant égale à la pression atmosphérique, on abaisse le tube T jusqu'à ce qu'une goutte d'eau apparaisse à son extrémité. A ce moment, on ouvre le robinet r de la burette et l'on fait tomber dans le barboteur un volume déterminé d'acide, plus que suffisant pour saturer la potasse contenue dans le vase V. L'acide carbonique qui s'en dégage se rend dans l'éprouvette E et tend à augmenter la pression de l'air qu'elle renferme. De l'eau va donc s'écouler par le tube T, eau qui sera recueillie dans un vase gradué A. On

devra incliner ce tube T pendant le dégagement de l'acide carbonique, afin que la force élastique du gaz dans l'éprouvette E soit toujours égale à la pression atmosphérique, ce dont on sera averti par le niveau de l'eau dans le tube *t* que porte cette éprouvette, tube qui est ouvert à ses deux extrémités et fonctionne par suite comme manomètre.

Lorsque tout dégagement a cessé, on lit le volume de l'eau recueillie dans l'éprouvette A, on en retranche celui de l'acide introduit dans le barboteur ; la différence donne le volume de l'acide carbonique qui avait été absorbé par la solution de potasse.

Cette méthode a suscité de nombreuses critiques. Nous indiquons plus loin celles qu'a faites M. Reiset, en même temps que les procédés employés récemment pour le dosage exact de l'acide carbonique de l'air.

La quantité de vapeur d'eau que contient l'air est sujette à de grandes variations. Elle dépend en général de la température, de l'altitude et des masses d'eau qui peuvent exister dans le voisinage des localités où cet air a été prélevé. Elle est en moyenne d'environ 10 à 15 millièmes. On évalue le plus souvent les variations qu'éprouvent les quantités de vapeur d'eau contenues dans l'atmosphère en un lieu donné à l'aide des hygromètres.

Cette faible proportion de vapeur d'eau joue un rôle très important dans les phénomènes de la météorologie : elle s'oppose à une radiation trop considérable de la chaleur terrestre au travers de l'atmosphère.

M. Tyndall a démontré en effet que la présence de cette vapeur aqueuse suffisait pour intercepter 70 fois la quantité de chaleur arrêtée par la totalité de l'air dans lequel elle est répandue.

Il en résulte que la suppression, pendant une seule nuit d'été, de la vapeur d'eau contenue dans l'air qui nous entoure serait accompagnée de la destruction de toutes les plantes que la gelée fait périr, et que, pendant l'hiver, la température serait tellement basse qu'elle deviendrait presque insupportable pour nous.

La proportion d'acide carbonique dans l'atmosphère paraît être aussi un peu variable. Elle est en moyenne de 3 pour 10 000 en volume.

M. Boussingault a recherché quelle pouvait être l'influence, sur la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air d'une ville, de la grande agglomération d'habitants qu'elle comporte et par suite de la grande quantité de ce gaz produite d'une manière continue par les combustions vives ou lentes qui en sont la conséquence.

En se reportant aux statistiques publiées pour la ville de Paris, donnant pour l'année 1840 le chiffre de la population, le nombre des chevaux et les arrivages de combustibles, M. Boussingault a estimé approximativement à 2 944 641 mètres cubes la quantité d'acide carbonique produite à Paris en vingt-quatre heures.

Or MM. Boussingault et Léwy, en opérant simultanément le dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air pris, d'une part à Andilly, près de Montmorency, et, d'autre part à Paris, ont obtenu, en volume, dans la première station 2,989 et dans la seconde 3,190 d'acide carbonique pour 10 000 volumes d'air.

La proportion d'acide carbonique dans l'air doit être aussi plus forte dans le voisinage des volcans qui déversent dans l'atmosphère de grandes quantités de ce gaz.

En 1875, M. Truchot a fait à Clermont-Ferrand de nombreuses déterminations des quantités d'acide carbonique existant dans l'air atmosphérique.

D'abord, il a vérifié ce fait constaté déjà par de Saussure et M. Boussingault que pendant la nuit la proportion d'acide carbonique est un peu plus forte que pendant le jour. Il a vu en outre que, dans le voisinage des plantes à feuilles vertes en pleine végétation, la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air varie notablement suivant que ces parties vertes sont éclairées par le soleil ou sont à l'ombre.

En prenant la moyenne des chiffres fournis par ses expériences, il a obtenu les nombres suivants :

Poids de l'acide carbonique par litre d'air.	$0^{mg},814$
Pour 10000 volumes d'air.	4^{vol}, 09

M. Truchot avait cherché aussi comment varie la proportion d'acide carbonique dans l'air à mesure que l'on s'élève dans l'atmosphère ; il avait trouvé que la proportion de ce gaz diminue assez rapidement avec l'altitude, comme on peut en juger par les nombres que nous reproduisons ci-dessous :

	Altitude.	Températ.	Haut. barométr.	Poids de CO^2 par litre.	Vol. de CO^2 pour 1000 d'air.
Clermont-Ferrand	395^m	25^0	725^{mm}	$0^{mg},625$	3,13
Sommet du Puy-de-Dôme.	1446	21	638	0 ,405	2,05
Sommet du Pic de Sancy.	1884	6	578	0 ,342	1,72

Nous donnons dans le tableau suivant quelques chiffres résultant des analyses effectuées journellement par M. Albert Lévy à l'Observatoire de Montsouris ; nous nous bornerons à indiquer les moyennes mensuelles pour les deux années 1877 et 1878 :

ACIDE CARBONIQUE EN LITRES CORRESPONDANT A $100^{m.c.}$ D'AIR.

	1877	1878
Janvier	28,0	33,3
Février	28,2	33,5
Mars	27,6	32,2
Avril	27,0	33,1
Mai.	27,8	35,9
Juin	28,0	35,1
Juillet.	27,7	34,2
Août	26,7	35,0
Septembre.	28,0	34,7
Octobre	26,9	35,3
Novembre	30,8	35,4
Décembre	34,4	35,5
Moyenne annuelle.	28,4	34,35

Ainsi, non seulement la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air atmosphérique varierait très notablement avec la hauteur, comme il résulte des expériences de M. Truchot, mais encore dans un même lieu on pourrait constater

d'un jour à l'autre des variations très appréciables, dont les chiffres précédents obtenus à l'Observatoire de Montsouris fournissent un exemple.

Ces résultats ont été contestés dans ces dernières années par M. Reiset (Comptes rendus de l'Académ. t. LXXXVIII, p. 1007, et t. XC, p. 1144 et 1457), qui attribue les variations dont nous venons de parler à des corrections imparfaites effectuées sur les nombres fournis dans les expériences ou à un défaut de corrections. Ainsi, dans les recherches de M. Truchot, l'acide carbonique était fixé au moyen d'eau de baryte, dans laquelle on faisait barboter l'air à analyser et que l'on titrait avant et après le passage de cet air au moyen d'acide sulfurique dilué. Or, dit M. Reiset, on n'a pas ramené après l'expérience à son volume initial l'eau de baryte contenue dans les barboteurs; cependant ce liquide, au sommet du Puy-de-Dôme, par une température de 21°, sous une pression de 638 millim. avait dû éprouver une évaporation notable. Quant aux déterminations faites à Montsouris, M. Reiset doute qu'elles puissent être très rigoureuses, le volume d'air sur lequel on opère étant mesuré à l'aide d'un compteur à gaz et n'étant pas corrigé, non plus que celui de l'acide carbonique, des influences de la température et de la pression.

M. Reiset fonde ces critiques sur ce fait que dans des expériences très précises et très nombreuses qu'il a entreprises (92 en 1872-1873 et 91 pendant le second semestre de 1879), il a trouvé dans l'air une proportion sensiblement constante d'acide carbonique.

La méthode adoptée par M. Reiset est la suivante :

L'air atmosphérique, mis en mouvement au moyen d'un aspirateur d'une capacité de 600 litres, traverse d'abord un tube en U contenant de la ponce sulfurique A, (fig. 32) chargé de retenir la vapeur d'eau qu'il contient, puis pénètre dans un flacon à deux tubulures B servant de barboteur et renfermant l'eau de baryte destinée à fixer l'acide carbonique. Ce barboteur présente certaines dispositions rappelant l'appareil employé par M. Schlœsing pour le dosage de l'ammoniaque atmosphérique dont nous donnons plus loin la description. Dans la tubulure centrale du flacon B est disposé un tube droit CD ayant 4 centimètres de diamètre et $0^{m},50$ de hauteur, la jonction étant obtenue à l'aide d'un manchon en caoutchouc épais. Ce tube contient trois capsules en platine D, D′, D″, ajustées à frottement dont le fond est percé de 120 trous de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre. On verse dans le flacon au moment de l'expérience 300 centimètres cubes d'eau de baryte; dès que l'aspirateur fonctionne, l'eau de baryte se trouve soulevée dans le tube CD à une certaine hauteur au-dessus des capsules D, D′, D″, et l'air qui est obligé de passer par les trous de ces capsules barbote sous forme de très petites bulles dans le liquide qui surmonte chacune d'elles. Le tube E, contenant de la ponce sulfurique et qui a été pesé d'avance est destiné à retenir la vapeur d'eau qui aura été cédée par le barboteur B à l'air sec qui traverse ce dernier.

Lorsque l'expérience est terminée, on laisse retomber dans le flacon B l'eau de baryte qui avait été soulevée dans le tube CD; on lave les parois de celui-ci en y versant par petites portions 100 centimètres cubes d'eau distillée. En outre on ajoute la quantité qui a été évaporée pendant le passage de l'air dans le barboteur, quantité qui est donnée par l'augmentation de poids du tube E. On agite alors, on laisse le carbonate de baryte se déposer au fond du flacon B, puis, lorsque la liqueur

est bien limpide, on en prélève avec une pipette jaugée un certain volume que l'on sature exactement avec de l'acide sulfurique titré. Connaissant le volume de l'eau

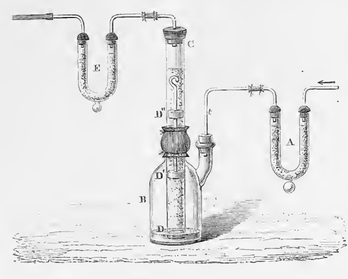


Fig. 32.

de baryte employé, volume auquel il faut ajouter 100 centimètres cubes, représentant l'eau qui a servi au lavage de l'appareil; connaissant en outre la capacité de saturation de l'eau de baryte avant et après l'expérience, il est facile d'en déduire exactement la quantité d'acide carbonique qui a été absorbée.

Voici les principaux résultats qu'a obtenus M. Reiset par l'emploi de cette méthode :

Du 9 septembre 1872 au 20 août 1873, 92 expériences ont été faites de jour ou de nuit à 8 kilomètres de Dieppe, à l'altitude de 96 mètres, au milieu des champs, loin de toute habitation. L'air était puisé à 4 mètres au-dessus du sol.

La moyenne de ces expériences a donné 156^{cc},8 d'acide carbonique dans 532906^{cc},6 d'air atmosphérique sec à 0° et à la pression de 760 millim. D'où l'on déduit que l'air renfermait 2,942 d'acide carbonique en volume pour 10 000.

Entre les résultats fournis par les différentes expériences, on remarque en outre une concordance caractéristique : aucune variation n'atteint le chiffre des dix-millièmes; la plus grande différence observée est de 3 pour 100 000 en volume entre le maxima et le minima.

Une nouvelle série de 91 expériences effectuées à la même station de jour ou de nuit, depuis le mois de juin jusqu'en novembre 1879, a fourni comme moyenne 2,978 d'acide carbonique en volume pour 10 000 d'air sec à 0° et à 760 millim.

Pour se rendre compte de l'influence que pouvait avoir sur la teneur en acide carbonique de l'air le voisinage des bois, des récoltes, d'une population dense, etc., M. Reiset institua des analyses simultanées de l'air à la station précédente, en plein champ et en d'autres points différemment situés.

27 expériences dans un jeune bois taillis bien feuillu ont donné une moyenne de

2,917 d'acide carbonique pour 10 000 d'air en volume, tandis qu'on obtenait 2,902 aux mêmes heures à la station prise pour type.

L'air puisé au milieu d'une récolte de trèfle rouge en fleurs, au mois de juin, contenait 2,898 d'acide carbonique pour 10 000, quand, pendant ce temps, on trouvait 2,915 à la station des champs.

La présence d'un troupeau de trois cents moutons au pâturage dans le voisinage de l'appareil, pendant une belle journée calme, s'est révélée par une augmentation notable dans la proportion de l'acide carbonique : on a obtenu 3,178 pour 10 000 d'air.

A Paris, près du parc Monceau, pendant le mois de mai, la moyenne de différentes expériences exécutées en 1873, 1875 et 1879 a donné 3,027 pour 10 000 d'air en volume.

De tous ces résultats, M. Reiset tire cette conséquence que l'air atmosphérique renferme une proportion d'acide carbonique sensiblement constante, qui est de 2,942 pour 10 000 en volume, les variations extrêmes ne dépassant jamais 3 pour 100 000. Cette constance prouverait que, bien que la production de l'acide carbonique à la surface de la terre soit très inégalement répartie, et très variable, les courants atmosphériques déterminent une diffusion assez rapide de ce gaz pour que la composition de l'air n'en soit pas sensiblement modifiée.

A ce sujet, M. Schlœsing fait remarquer que s'il existe des causes de production et de consommation d'acide carbonique éminemment variables, telles que la végétation et la combustion lente des résidus organiques, dont l'activité dépend de la température, ces variations s'accomplissent en sens inverse dans les différentes régions du globe et doivent se balancer en partie, mais qu'en outre il existe, pour les restreindre, un régulateur puissant qui combine son action avec celle de la circulation et du brassage de l'atmosphère. Ce régulateur, c'est la mer.

En effet, M. Schlœsing a dosé la quantité d'acide carbonique contenue dans les mers et a constaté que celles-ci tiennent en réserve une proportion d'acide carbonique disponible pour les échanges avec l'air dix fois plus grande que la quantité totale existant dans l'atmosphère et bien plus grande *a fortiori* que les variations de cette quantité (Comptes rendus de l'Acad. du 14 juin 1880).

Dans le but de vérifier ces conclusions, MM. Muntz et Aubin ont entrepris cette année de nouvelles expériences.

La méthode qu'ils emploient pour doser l'acide carbonique diffère un peu des précédentes et paraît se prêter facilement à des déterminations nombreuses et dans des localités où les procédés de dosage employés jusqu'ici ne pourraient être appliqués.

A l'aide d'un gazomètre ou d'une pompe jaugée construite dans ce but, on fait passer un volume déterminé d'air (voisin de 200 litres) dans un tube rempli de pierre ponce bien pure en petits fragments, sur laquelle on a versé un volume mesuré d'une solution de potasse. Cette solution est préparée en dissolvant 1 kilogramme de potasse à la chaux dans $1^{lit},400$ d'eau ; on ajoute 200 grammes de baryte hydratée et l'on agite de temps en temps. La liqueur claire qui surnage, dépouillée de sulfates et de carbonates a un pouvoir absorbant très grand pour l'acide carbonique. Elle contient cependant des traces d'acide carbonique, et il y a lieu de faire une petite correction qui est constante pour une série de tubes et qu'on détermine une fois pour toutes.

Les tubes préparés à l'avance sont ensuite scellés et ouverts seulement au moment de s'en servir. Aussitôt après l'opération, on les scelle de nouveau. De retour au laboratoire, le dosage s'effectue en reliant l'une des extrémités du tube avec une pompe à mercure et, quand le vide est fait dans l'intérieur, en laissant pénétrer par l'autre extrémité de l'acide sulfurique dilué. L'acide carbonique qui se dégage est extrait par la pompe et reçu dans une cloche graduée dans laquelle il est dosé par absorption au moyen de potasse caustique.

MM. Müntz et Aubin ont effectué de nombreux dosages de l'acide carbonique de l'air par cette méthode dans deux stations différentes, l'une à Paris, au Conservatoire des arts et métiers, à 6 mètres au-dessus du sol, l'autre dans la plaine découverte qui s'étend vers le plateau de Gravelle.

A Paris, les dosages faits depuis le commencement de décembre 1880 jusqu'en mai 1881 ont donné des chiffres qui ont varié depuis $2^{vol},88$ (minimum) jusqu'à $4^{vol},22$ (maximum) pour 10 000 volumes d'air.

On a constaté que les maxima correspondaient toujours avec un temps couvert et calme où l'air n'est pas soumis à un brassage énergique et où l'influence locale prédomine ; les minima au contraire coïncident avec un air pur et agité et dans ce dernier cas on retrouve sensiblement les mêmes chiffres que dans l'air de la campagne.

Pendant les temps couverts les quantités d'acide carbonique trouvées sont comprises entre 3,22 et 4,22 pour 10 000 ; pendant les temps clairs elles sont comprises entre 2,89 et 3,1. Ce sont à très peu près les chiffres trouvés antérieurement par M. Boussingault.

A la station de Gravelle, les quantités trouvées pendant le jour ont varié entre 2,70 et 2,99 pour 10 000 volumes et la moyenne est 2,85 ; pendant la nuit, la moyenne se rapproche de 3.

MM. Müntz et Aubin ont pu constater les variations qui se produisent pendan une même journée dans la proportion d'acide carbonique de l'air lorsque l'état du ciel vient à changer. Ainsi le 1er avril:

A 9^h du matin,	ciel clair, air agité,	ils ont trouvé	2,73	pour 10 000 vol.
1^h30 du soir,	ciel couvert,	—	2,90	—
4^h —	ciel très couvert, commenc. de pluie		2,99	—

Plus récemment MM. Müntz et Aubin ont répété les mêmes déterminations au sommet du pic du Midi, dans les Pyrénées, à une altitude de 2877 mètres au-dessus du niveau de la mer, afin de juger si, comme l'avait indiqué M. Truchot, la proportion d'acide carbonique diminuait dans les régions élevées. Les prises ont été faites généralement à raison de trois par jour, une le matin, la seconde au milieu de la journée, et la troisième le soir. La moyenne de 14 expériences a donné 2,86, nombre très voisin de celui obtenu dans la plaine de Vincennes. Des prises faites, l'une près de Pierrefitte (altitude de 507 mètres), l'autre près de Luz (altitude de 730 mètres), ont fourni la première 2,79, la seconde 2,69 pour 10 000 parties d'air en volume (*Comptes rendus*, t. XCIII. p. 797, 1881).

Les expériences de MM. Müntz et Aubin conduisent donc, comme celle de M. Reiset, à cette conclusion que les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air normal ne varient qu'entre des limites très peu éloignées.

Remarquons en outre que celles de ces expériences qui ont été exécutées à Paris

viennent corroborer les résultats obtenus à l'Observatoire de Montsouris, dont nous avons cité précédemment quelques exemples. Elles montrent qu'à Paris la richesse de l'air en acide carbonique est variable et peut osciller entre 2,8 et 4 pour 10 000 volumes. A la station de Montsouris, placée à l'une des extrémités de Paris, la proportion de l'acide carbonique contenu dans l'air doit être en relation avec la direction des vents : cette proportion doit être faible quand les courants aériens y amènent l'air pur venant du dehors; elle doit être forte au contraire lorsque le vent du nord fait passer sur l'Observatoire l'air de la ville souillé par toutes les causes de viciation qui s'y trouvent accumulées.

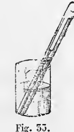
DOSAGE DE L'OXYGÈNE ET DE L'AZOTE.

Les différents procédés que l'on emploie aujourd'hui pour faire l'analyse de l'air peuvent être rangés en deux groupes. Dans le premier, nous placerons tous ceux qui ont pour but de déterminer les volumes respectifs des deux gaz qui constituent l'air; dans le second groupe viennent se ranger les procédés qui permettent d'obtenir les poids de ces deux gaz.

Dans ces différentes méthodes, on fait agir sur l'air des corps susceptibles de se combiner avec l'oxygène et laissant par suite l'azote à l'état de pureté.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

1° *Par le phosphore à froid.* — On mesure dans un tube gradué placé sur le mercure un certain volume d'air préalablement desséché, puis on y fait passer un bâton de phosphore humide (fig. 33). Au bout de quelques heures, tout l'oxygène a été absorbé par le phosphore pour former de l'acide phosphoreux. On reconnaît que l'opération est terminée à ce que, le tube étant placé dans l'obscurité, le phosphore n'est plus lumineux, ou bien encore à ce que, mesurant le résidu gazeux à deux reprises différentes séparées par un intervalle de temps assez long, on constate qu'il n'a pas changé. On retire alors le bâton de phosphore; on dessèche le gaz restant en y laissant séjourner quelque temps une balle de coke ou de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, puis on mesure son volume. La diminution de volume du gaz donne la proportion de l'oxygène et le résidu celle de l'azote.


Fig. 33.

Le résultat obtenu ainsi sera exact si, pendant la durée de l'expérience, la température du gaz n'a pas varié et si la pression atmosphérique est restée la même. Dans le cas où il n'en serait pas ainsi, il faudrait corriger les nombres obtenus pour les volumes en les ramenant à ce qu'ils eussent été, mesurés à 0° et sous la pression normale de 760 millimètres.

Supposons que lors de la première lecture le volume du gaz soit V, sa température T et la hauteur du baromètre H, le volume ramené à 0° et 760^{mm} de pression deviendra :

$$V_0 = \frac{V}{1 + 0,00367\,T} \times \frac{H}{760}.$$

De même, si, au moment de la seconde lecture, la température est T′, la pression atmosphérique H′, le volume V′, ramené à 0° et à la pression 760^{mm}, sera :

$$V'_0 = \frac{V'}{1 + 0{,}00567\ T'} \times \frac{H'}{760}.$$

La différence $V_0 - V'_0$ nous donnera l'oxygène contenu dans un volume V^0 d'air.

Cette méthode est lente et de plus laisse à désirer au point de vue de l'exactitude, l'oxydation du phosphore dans ces conditions donnant toujours naissance à de petites quantités d'azotite d'ammoniaque, ce qui contribue à rendre un peu trop faible le résidu d'azote obtenu.

2° *Par le phosphore à chaud.* — On peut opérer beaucoup plus rapidement en faisant brûler le phosphore dans l'air que l'on veut analyser. A cet effet, après avoir mesuré dans un tube gradué, comme précédemment, un certain volume d'air, on l'introduit dans une cloche courbe (fig. 34), puis on fait passer à son extrémité supérieure, au moyen d'un fil de fer, un petit morceau de phosphore. On chauffe avec une lampe à alcool la portion de la cloche qui renferme le phosphore, lentement d'abord afin de vaporiser l'eau dont ce dernier peut être imprégné, puis plus fortement afin de l'enflammer. Quand le phosphore a pris feu, on continue de chauffer jusqu'à ce que l'on ait vu la flamme, due à la combustion de la vapeur de phosphore, venir s'éteindre au contact du mercure. On laisse alors refroidir la cloche, puis le gaz restant est transvasé dans le tube gradué afin d'en mesurer le volume.


Fig. 34.

3° *Par l'acide pyrogallique et la potasse.* — C'est M. Chevreul qui le premier a constaté l'absorption de l'oxygène par les solutions alcalines des acides gallique et pyrogallique. Dœbereiner a trouvé que 1 gr. d'acide pyrogallique, dissous dans l'ammoniaque en excès, était susceptible d'absorber 0^{gr},38 ou 260^{cc} d'oxygène.

Liebig a indiqué un mode d'analyse de l'air fondé sur cette réaction. Voici comment il conseille d'opérer :

On mesure dans un tube gradué placé sur le mercure un certain volume d'air, puis on y introduit à l'aide d'une pipette recourbée une certaine quantité d'une solution de potasse de 1,4 de densité (une partie d'hydrate de potasse pour deux parties d'eau); le volume de la solution de potasse doit être le $\frac{1}{30}$ ou le $\frac{1}{40}$ du volume du gaz sur lequel on opère. On agite le tube de façon à mouiller ses parois avec la solution alcaline, on attend quelques instants, puis on lit le volume du gaz.

Si l'air à analyser a été au préalable desséché par du chlorure de calcium, le volume disparu donne exactement la proportion d'acide carbonique que cet air pouvait contenir. Mais dans le cas où l'on opère sur l'air humide, cette détermination est entachée d'une erreur due à l'absorption des vapeurs aqueuses par la solution concentrée de potasse.

Quand on a ainsi déterminé l'acide carbonique, on introduit dans le même tube,

à l'aide d'une seconde pipette, une solution d'une partie d'acide pyrogallique dans 5 à 6 parties d'eau, et l'on en ajoute assez pour que le volume de la solution acide soit égal à la moitié du volume de la solution de potasse. Après avoir donné au tube quelques secousses, on laisse le réactif se réunir à la surface du mercure, puis on mesure le volume du gaz restant; c'est l'azote [1].

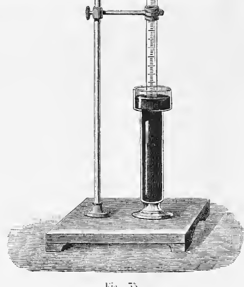


Fig. 35.

En mélangeant la solution d'acide pyrogallique avec la potasse, celle-ci devient plus étendue et la tension des vapeurs aqueuses qu'elle émet augmente par cela même. La cause d'erreur qui résulte de cette augmentation de tension est très faible. D'ailleurs, elle peut être écartée par un moyen bien simple qui consiste à introduire dans le tube un morceau d'hydrate de potasse assez volumineux pour amener la concentration de la liqueur à être sensiblement la même que celle de la solution de potasse employée tout d'abord.

Malgré toutes les précautions qu'a recommandées Liebig dans ce mode d'analyse de l'air, il est toujours assez difficile d'obtenir des résultats bien exacts lorsqu'on mesure ainsi des volumes gazeux en présence des réactifs absorbants. On ne peut être certain que l'état hygrométrique du gaz reste toujours le même; donc la lecture de son volume peut être erronée par suite de la présence d'un peu de vapeur d'eau dont la force élastique s'ajoute à celle du gaz. En outre, il y a toujours incertitude dans l'estimation de la pression à laquelle le gaz est soumis, car, pour la déterminer exactement, il faudrait connaître la densité du liquide introduit dans le tube divisé. D'autre part, ce liquide peut dissoudre une certaine quantité du gaz qui n'est pas susceptible de se combiner chimiquement avec lui.

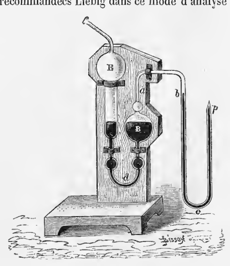


Fig. 36.

1. En même temps qu'il absorbe l'oxygène de l'air, le pyrogallate de potasse dégage de faibles

Enfin la forme qu'affecte le ménisque à la surface du liquide, étant variable avec la nature de ce dernier, peut encore amener une cause d'erreur dans la mesure du volume.

La pipette de Doyère, représentée fig. 36, permet d'éviter ces inconvénients. Lorsque le gaz bien desséché a été mesuré dans une éprouvette graduée, on engage sous cette cloche l'extrémité *cp* de cette pipette, puis après avoir aspiré par la tubulure une certaine quantité de mercure, de façon à remplir la boule B′ et la branche *abcp*, on enfonce le tube *cp* jusqu'au fond de la cloche, et, en continuant l'aspiration, on fait pénétrer tout le gaz de la cloche dans la boule B′ de la pipette. On fait ensuite parvenir, par le même moyen, dans cette boule le réactif absorbant que l'on veut faire agir sur le gaz et qui a été dans ce but placé dans une éprouvette retournée sur le mercure; on agite, et lorsqu'on juge que l'absorption est terminée, on fait repasser le gaz dans le tube gradué. A cet effet, on plonge de nouveau la branche *cp* dans la cuve à mercure, on aspire par la tubulure de manière à faire monter le mercure aussi haut que possible dans la boule B; on ferme aussitôt l'orifice avec le doigt et on introduit la branche *cp* de la pipette dans le tube gradué. En soulevant alors le doigt légèrement, le mercure redescend dans la branche B*d* et refoule le gaz par la branche *bcp* dans l'éprouvette divisée. Lorsque tout le gaz est entièrement sorti de la pipette et que la première goutte du réactif absorbant apparaît à l'extrémité *p* du tube *cp*, on ferme avec le doigt le tube et l'on retire la pipette. On n'a plus alors qu'à dessécher le gaz en le faisant séjourner quelque temps au contact d'un morceau de chlorure de calcium fondu, puis à mesurer son volume.

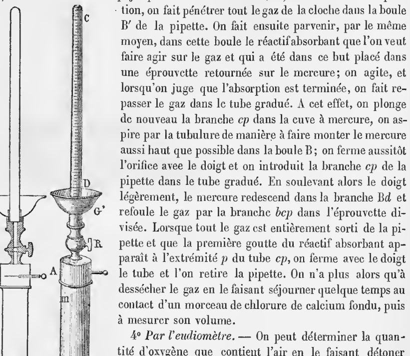


Fig. 37.

4° *Par l'eudiomètre.* — On peut déterminer la quantité d'oxygène que contient l'air en le faisant détoner avec un excès d'hydrogène.

Cette analyse repose sur l'observation suivante : lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent pour former de l'eau, et on constate une diminution de volume dont le tiers représente la proportion d'oxygène qui a servi à former cette eau, car l'expérience a prouvé que l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène. Pour faire l'analyse de l'air au moyen de l'hydrogène, on devra donc mesurer exactement, dans un tube gradué, un certain volume d'air atmosphérique, le mêler avec un excès d'hydrogène, faire passer dans ce mélange une étin-

quantités d'oxyde de carbone, de là résulte une légère erreur en moins dans le dosage de l'oxygène.

celle électrique, et déterminer la diminution de volume que le mélange a éprouvée après la détonation.

On emploie pour ces analyses des instruments qui portent le nom d'*eudiomètres*.

Le premier de ces eudiomètres dont on ait fait usage est dû à Volta. Il se compose d'un cylindre A de verre épais (fig. 37), dont les extrémités sont mastiquées dans deux armatures de cuivre munies de robinets R, R'. Pour faire une analyse de gaz, on plonge entièrement l'eudiomètre dans l'eau, après avoir ouvert les deux robinets. Quand l'appareil est entièrement rempli de ce liquide, on ferme le robinet R et on fait passer dans son intérieur les gaz que l'on a mesurés au moyen du tube gradué CD. Ce dernier peut à cet effet être séparé de la cuvette D à laquelle il n'est réuni que par une monture à vis. L'armature inférieure de l'instrument porte un entonnoir G qui facilite l'introduction des gaz. On fait passer alors une étincelle électrique dans l'intérieur de l'eudiomètre au moyen d'une tige métallique mastiquée dans un tube de verre qui l'isole de la monture de cuivre ; l'étincelle éclate entre l'extrémité intérieure de cette tige et l'armature métallique A, qui communique avec le sol par l'intermédiaire d'une lame de cuivre mn appliquée sur A. Pour mesurer le résidu gazeux, on remplit d'eau le tube CD et on le visse au fond de la cuvette D également remplie d'eau, puis, en ouvrant le robinet R, le gaz monte dans le tube divisé.

L'emploi de cet eudiomètre présente de graves inconvénients : si le robinet R' est laissé ouvert au moment de la détonation, une certaine quantité de gaz peut sortir de l'appareil et rendre l'analyse absolument fausse; si ce robinet reste fermé, la condensation de la vapeur d'eau, résultant de la combinaison des gaz hydrogène et oxygène, détermine nécessairement dans l'intérieur de l'eudiomètre une diminution de pression qui fait dégager une portion des gaz dissous dans l'eau. Ces gaz, venant s'ajouter au résidu de l'analyse, en augmentent le volume et rendent le résultat inexact.

Gay-Lussac a modifié l'appareil précédent afin d'éviter les inconvénients dont nous venons de parler. Il a remplacé le robinet, à la partie inférieure du cylindre A R', par une soupape s'ouvrant de dehors en dedans ; cette soupape est fermée au moment de la détonation et par suite empêche toute perte de gaz, mais elle s'ouvre dès que la pression dans l'intérieur de l'appareil devient inférieure à la pression atmosphérique.

Toutefois ce perfectionnement de l'eudiomètre à eau ne met pas à l'abri d'une autre cause d'erreur inhérente à l'emploi de ce liquide, et tenant à ce que les gaz sur lesquels on opère sont plus ou moins solubles dans l'eau. C'est pourquoi on ne se sert plus guère aujourd'hui que des eudiomètres à mercure.

L'eudiomètre (fig. 38) se compose d'un tube de verre assez épais AB fermé à sa partie supérieure ; une petite tige de fer, terminée à chacune de ses extrémités par un bouton, est mastiquée dans une ouverture pratiquée au sommet du tube, et sert de conducteur au fluide électrique. Un fil de fer contourné en spirale et terminé par une boule ou bien un crochet B auquel est fixée une chaîne est placé dans l'intérieur du tube et communique avec le sol par le mercure de la cuve, de sorte que si l'on approche du bouton supérieur A le plateau d'un électrophore, une étincelle jaillira entre les deux boules intérieures.

A
B
Fig. 38.

Lorsqu'on veut se servir de cet eudiomètre, on retire la spirale, on emplit l'instrument de mercure en évitant la présence des bulles d'air adhérentes aux parois, on y introduit le mélange gazeux mesuré avec soin, puis on y fait monter le fil métallique jusqu'à ce que la boule se trouve à quelques millimètres du bouton supérieur. Le mélange gazeux doit occuper au plus le tiers du volume du tube. On ferme alors l'ouverture inférieure de l'eudiomètre avec un bouchon de fer à vis ou même avec le doigt, pour éviter que le gaz, qui se dilate au moment de la détonation, ne sorte de l'appareil, et l'on fait passer l'étincelle électrique. Il se produit dans l'intérieur du tube une lueur très vive, et le mercure remonte pour remplir le vide formé, dès qu'on ouvre le tube à sa partie inférieure.

Pour apprécier l'absorption produite, on fait passer le résidu gazeux dans une éprouvette graduée et l'on compare son volume à celui du mélange d'air et d'hydrogène avant la détonation.

L'eudiomètre à mercure le plus usité aujourd'hui est celui de Bunsen (fig. 39). C'est un tube de verre de 60 centimètres de longueur, fermé à son extrémité supérieure, près de laquelle sont soudés deux fils de platine, qui à l'intérieur se terminent à 2 millimètres l'un de l'autre et qui à l'extérieur du tube sont contournés en œillets. Ce tube porte une division en millimètres qui sert à deux usages : 1° à mesurer directement les volumes d'air et d'hydrogène qu'on y introduit et le résidu qui reste dans l'appareil après l'explosion, et pour cela, on a déterminé préalablement les capacités correspondant aux divisions du tube en les jaugeant avec des volumes ou des poids égaux de mercure ; 2° à mesurer la hauteur de la colonne de mercure soulevée au-dessus du mercure de la cuve, car, pour apprécier le volume de gaz contenu dans l'eudiomètre, on ne ramène pas le gaz à la pression de l'atmosphère en enfonçant le tube dans la cuve, mais on calcule sa tension en mesurant la hauteur de la colonne de mercure soulevée au-dessus du niveau de la cuve.

Fig. 59.

Au moyen d'un des eudiomètres que nous venons de décrire, on peut déterminer facilement la composition de l'air.

Supposons, en effet, que l'on ait introduit dans l'appareil 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène ; on y fait passer l'étincelle électrique. Après l'explosion, on mesure le gaz restant : on trouve qu'il est de 137 volumes ; il a donc disparu 200 — 137 ou 63 volumes qui étaient formés d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions nécessaires pour constituer l'eau. Or l'eau étant formée de 1 volume d'oxygène pour 2 volumes d'hydrogène, le $\frac{1}{3}$ de ces 63 volumes ou 21 représente l'oxygène qui était contenu dans l'air analysé, et la différence 100 — 21 ou 79 nous donne le volume de l'azote.

Comme vérification, introduisons dans l'eudiomètre 100 volumes d'oxygène en même temps que les 137 volumes de gaz restant, contenant l'azote et l'hydrogène qui avait été employé en excès, puis faisons passer l'étincelle. En mesurant le résidu, on constate qu'il est de 150 volumes ; donc il en est disparu 87. Les $\frac{2}{3}$ de ces 87 volumes, soit 58, représentent la quantité d'hydrogène qui existait dans les 137 volumes de résidu, obtenu dans la première opération. Or, si de ces 137 vo-

lumes nous retranchons 58, il nous reste 79 pour le volume de l'azote que contenaient les 137 volumes.

Enfin nous pourrions encore agiter avec une solution de pyrogallate de potasse les 150 volumes de gaz qui sont restés dans l'eudiomètre après la seconde détonation; nous absorberions ainsi l'oxygène qui avait été introduit en excès pour la

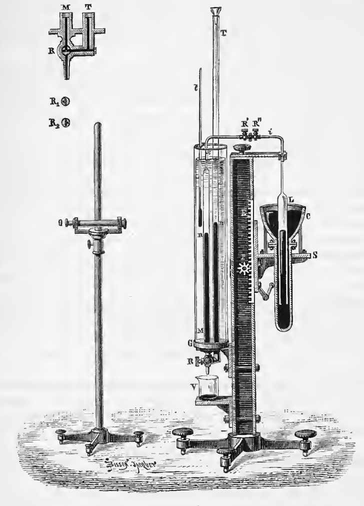


Fig. 40.

vérification précédente, et il ne resterait plus que l'azote que l'on constaterait occuper 79 volumes.

On doit à M. Regnault un appareil eudiométrique au moyen duquel on peut atteindre une grande précision dans l'analyse de l'air.

Cet appareil se compose de deux parties que l'on peut réunir ou séparer à volonté. La première, *le mesureur*, sert à mesurer le gaz dans des conditions déter-

minées de température et d'humidité; dans la seconde, appelée *tube laboratoire*, on soumet le gaz aux divers réactifs absorbants.

Le mesureur (fig. 40) se compose d'un tube M de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur, divisé en millimètres, et terminé en haut par un tube capillaire recourbé eR'. L'extrémité inférieure de ce tube est mastiquée dans une pièce de fonte G à deux tubulures et munie d'un robinet R. Dans la seconde tubulure est mastiqué un tube droit T, ouvert aux deux bouts, de même diamètre que le tube M et divisé également en millimètres. Le robinet R est à trois voies; il permet d'établir à volonté les communications entre les tubes M, T ou faire communiquer avec l'extérieur l'un ou l'autre de ces tubes.

L'ensemble des deux tubes verticaux et de la pièce de fonte constitue un appareil manométrique renfermé dans un manchon de verre cylindrique rempli d'eau, que l'on maintient à une température constante pendant toute la durée d'une analyse. La température est donnée par un thermomètre *t*. L'appareil manométrique est fixé sur un support de fonte E muni de vis calantes.

Le tube laboratoire se compose d'une cloche de verre L ouverte par le bas et terminée en haut par un tube capillaire recourbé iR''. Cette cloche plonge dans une petite cuve à mercure C en fonte, que l'on peut faire monter le long du support vertical EP au moyen d'une crémaillère qui engrène avec un pignon denté, mis en mouvement à l'aide d'une manivelle. Un rochet permet d'arrêter la crémaillère, et par suite la cuve C, dans une position quelconque.

Les extrémités des tubes capillaires qui terminent le laboratoire et le mesureur sont mastiquées dans deux petits robinets d'acier R', R'', dont les bords rodés s'ajustent exactement l'un sur l'autre. La jointure est maintenue par un collier serré par deux vis.

Le laboratoire est traversé, vers L, par deux fils de platine dont les extrémités s'approchent à une distance de quelques millimètres à l'intérieur de la cloche, permettant d'y faire passer une étincelle électrique.

Voici comment on opère pour effectuer avec cet appareil une analyse d'air atmosphérique :

On remplit entièrement le mesureur M de mercure que l'on verse par le tube T; lorsque le mercure s'écoule par le robinet R', on ferme ce dernier. On remplit également de mercure le laboratoire L; à cet effet, on enfonce le tube dans la cuve C, le robinet R'' étant ouvert, et l'on aspire avec la bouche dans un tube de verre muni d'une tubulure de caoutchouc, dont on applique le bord sur la partie plane du robinet R''. Lorsque le mercure commence à sortir, on ferme ce robinet.

On fait passer alors dans le laboratoire l'air que l'on veut analyser et que l'on a recueilli à cet effet dans une petite cloche. Le transvasement se fait sur la cuve C même. On met le laboratoire en place, on adapte les deux tubulures R' R'' l'une sur l'autre; puis, faisant monter d'un côté la cuve C et faisant couler de l'autre le mercure de l'appareil mesureur par le robinet R, enfin ouvrant les robinets R' R'', on fait passer le gaz du laboratoire dans le mesureur. Lorsque le mercure commence à s'élever dans le tube capillaire L *i*, on ralentit l'écoulement du mercure par le robinet R, de façon à faire monter le mercure très doucement dans le tube L *i*, et l'on ferme le robinet R'' au moment où l'extrémité de la colonne mercurielle affleure un repère *i* tracé sur la branche horizontale iR'' à une petite distance de la tubulure

R″. On amène le niveau du mercure à une division déterminée n du tube M et on lit sur l'échelle qui est sur le tube T la différence de hauteur des deux colonnes.

Soient t la température de l'eau du manchon, f la force élastique de la vapeur aqueuse à saturation pour cette température, H la hauteur du baromètre, enfin h la différence de hauteur des deux colonnes de mercure dans le mesureur; $H+h-f$ sera la force élastique du gaz supposé sec. Il est important de donner à l'eau du manchon une température très peu différente de celle de l'air ambiant qui, d'ailleurs, ne varie pas sensiblement pendant la très courte durée de l'expérience ; il n'est pas alors nécessaire de ramener à zéro, par le calcul, la hauteur du baromètre et celle du mercure soulevé dans l'appareil manométrique M T. Le gaz recueilli dans le mesureur est toujours saturé d'humidité, parce que les parois du tube M sont mouillées d'une petite quantité d'eau; et celle-ci est constamment la même, puisque c'est celle que le mercure n'enlève pas en montant, lorsqu'on remplit le tube M.

Quand cette mesure est effectuée, on introduit dans le laboratoire quelques gouttes d'une dissolution de potasse, à l'aide d'une pipette recourbée, on fait descendre la cuve C au plus bas de sa course, puis, après avoir versé une grande quantité de mercure dans le tube T, on ouvre les robinets R′ et R″. Le gaz passe alors du mesureur dans le laboratoire, et l'on ferme le robinet R′ lorsque le mercure du mesureur commence à descendre dans la branche verticale i L du laboratoire. On attend quelques minutes pour laisser agir l'action absorbante de la potasse, puis on fait repasser le gaz du laboratoire dans le mesureur, en faisant monter la cuve C et couler du mercure par le robinet R, et ayant soin de fermer le robinet R′ au moment où le sommet de la colonne alcaline arrive au repère i. On ramène le niveau du mercure en n dans le tube M ; on mesure la différence de hauteur h' du mercure dans les deux branches M et T et l'on note la hauteur H′ du baromètre. En supposant que la température de l'eau du manchon n'ait pas changé, la force élastique du gaz, dépouillé d'acide carbonique et sec, est $H'+h'-f$; par suite

$$(H+h-f)-(H'+h'-f)=H-H'+h-h'$$

est la diminution de force élastique occasionnée par l'absorption de l'acide carbonique, et

$$\frac{H-H'+h-h'}{H+h-f}$$

représente la proportion d'acide carbonique contenue dans le gaz supposé sec.

Il faut maintenant déterminer la proportion d'oxygène qui existe dans le gaz restant. A cet effet, on détache le laboratoire, on le lave, puis on le dessèche ; ensuite on le remplit de mercure et on l'adapte au mesureur. On y introduit le gaz hydrogène destiné à brûler l'oxygène et on le fait passer dans le mesureur. On détermine dans celui-ci la différence de hauteur h'' des deux colonnes de mercure et l'on note la hauteur H″ du baromètre. $H''+h''-f$ est donc la force élastique du mélange de gaz hydrogène et de gaz à analyser. On fait passer ce mélange dans le laboratoire en laissant le mercure remplir complètement le tube étroit R′iL, afin que tout le volume du gaz soit soumis à la combustion, puis on excite une étincelle électrique entre les fils de platine. Le gaz étant repassé dans le mesureur et le

niveau du mercure dans le tube *ab* étant revenu au point *n*, on mesure de nouveau sa force élastique $H''' + h''' - f$. Par suite

$$(H''' + h''' - f) - (H'' + h'' - f) = H''' - H'' + h''' - h''$$

est la force élastique du mélange gazeux disparu dans la combustion.

$\frac{1}{3}(H''' - H'' + h''' - h'')$ est la force élastique de l'oxygène contenu dans le gaz sec dont la force élastique est $(H' + h' - f)$ et

$$\frac{1}{3} \quad \frac{H''' - H'' + h''' - h''}{H' + h' - f}$$

est la proportion d'oxygène contenue dans le gaz débarrassé d'acide carbonique.

On remarquera que, dans cette manière d'opérer, on n'a besoin d'aucun jaugeage de capacité, opération qui est toujours fort délicate; le volume du gaz est constamment le même, et l'on n'en détermine que les forces élastiques. Pour cela, on se contente le plus souvent de lire directement sur les tubes gradués M et T les divisions auxquelles correspondent les colonnes de mercure. Pour éviter les erreurs de parallaxe, on lit ces divisions avec une lunette horizontale O à l'aide de laquelle on apprécie facilement le $\frac{1}{10}$ de millimètre. On pourrait obtenir une précision plus grande encore en se servant pour les mesures d'un cathétomètre.

MÉTHODES PAR LES POIDS.

On a reproché aux différentes méthodes volumétriques d'analyse de l'air que nous venons d'examiner de ne pouvoir faire connaître la composition de ce fluide avec une exactitude absolue. Ces méthodes reposent sur la détermination de volumes gazeux, qui doivent être ramenés à ce qu'ils seraient dans des conditions identiques de température et de pression, par exemple à 0° et sous la pression de 760 millimètres, et dans un état hygrométrique constant; or on a pensé qu'il était difficile d'obtenir toujours exactement la température d'un gaz renfermé dans un tube divisé, ainsi que son état hygrométrique. D'ailleurs, dans la plupart de ces méthodes, on ne peut opérer que sur une faible quantité d'air, la moindre erreur commise dans l'appréciation des volumes, avant ou après l'absorption de l'oxygène, peut avoir une influence sensible sur l'exactitude des résultats.

C'est pourquoi on a recherché d'autres méthodes d'analyse de l'air à l'aide desquelles les proportions des deux gaz oxygène et azote puissent être déterminées non plus par la mesure des volumes, mais par la constatation des poids des deux gaz.

M. Brunner a le premier employé un procédé permettant d'apprécier le poids d'oxygène contenu dans un volume déterminé d'air atmosphérique. A cet effet, il fit passer ce volume d'air d'abord dans un tube contenant de la chaux éteinte, puis dans un autre plein d'amiante imbibé d'acide sulfurique, afin d'absorber l'acide carbonique et la vapeur d'eau de cet air, et ensuite au travers d'un tube renfermant du phosphore qui avait été pesé avant l'expérience. Ce dernier tube ayant été pesé après

le passage de l'air, la différence de poids donna la proportion d'oxygène qui avait été fixé.

Procédé de MM. Dumas et Boussingault. — Dans ce procédé, on fait passer l'air à analyser, débarrassé de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau, sur de la tournure de cuivre portée au rouge : l'oxygène est fixé par ce métal et l'azote se rend dans un grand ballon, dans lequel on a préalablement fait le vide. De cette façon, il sera possible de peser directement l'oxygène et l'azote de cet air.

L'appareil employé (fig. 41) consiste en un ballon de 15 à 20 litres B, sur lequel on a mastiqué une armature munie d'un robinet, communiquant avec un tube en verre vert, rempli de cuivre métallique réduit par l'hydrogène et muni de deux robinets r et r'. Ce tube, qui peut être chauffé sur une grille à analyses, est relié à une première série de trois tubes t, s, s, contenant de l'acide sulfurique concentré, puis à une seconde p, renfermant de la potasse caustique. Le tube qui fait suite à l'appareil à boules de Liebig p amène l'air que l'on se propose d'analyser.

On commence par faire le vide dans le ballon B et on le pèse; soit P son poids. On fait de même le vide dans le tube à cuivre T et l'on en détermine le poids p. Ceci fait, on chauffe ce tube au rouge et on ouvre avec précaution le robinet r'. L'air extérieur est aspiré et, en traversant la série des tubes ab-

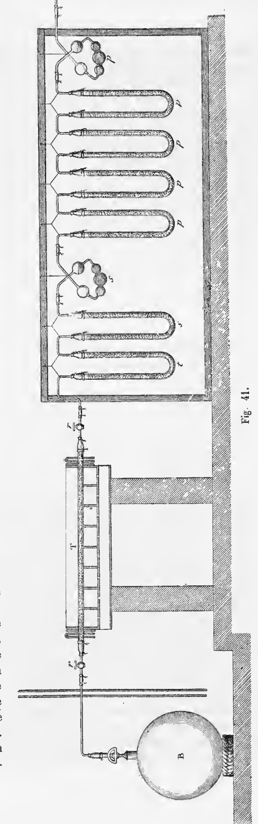


Fig. 41.

sorbants p, p, p, p, p, s, s, t, se dépouille de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau; il arrive alors dans le tube à cuivre et abandonne à ce métal son oxygène. Lorsque l'aspiration s'arrête, ce que l'on reconnaît quand on ne voit plus de bulles d'air traverser le tube à boules p, on ouvre le robinet r, puis lentement le robinet du ballon. En réglant convenablement la vitesse de passage de l'air, tout son oxygène est fixé par le cuivre, tandis que l'azote se rend dans le ballon B. Quand ce ballon est entièrement rempli de gaz, on ferme les robinets R, r et r', on pèse de nouveau le ballon B et le tube à cuivre T; soient P' et p' leurs poids respectifs.

P' — P est évidemment le poids de l'azote qui s'est introduit dans le ballon B, mais une certaine quantité de ce gaz existe également dans le tube T qu'il faut ajouter au gaz du ballon. Afin d'en connaître la quantité, on fait le vide dans ce tube et on le pèse; soit p'' son poids. On aura donc l'azote du tube en faisant la différence $p' - p''$, et d'autre part $p'' - p$ sera le poids de l'oxygène fixé par le cuivre.

Ainsi le poids de l'oxygène contenu dans l'air analysé est égal à $(p'' - p)$ et celui de l'azote qui accompagnait cette quantité d'oxygène est égal à $(P' - P) + (p' - p'')$.

COMPOSITION DE L'AIR.

En appliquant à l'analyse de l'air les méthodes que nous venons d'exposer, on a trouvé que l'air contient en volumes :

Oxygène	20,81
Azote	79,19

et en poids :

Oxygène	23,01
Azote	76,99

Ces nombres résultent d'analyses faites par un grand nombre d'expérimentateurs, notamment par Gay-Lussac, Humboldt, MM. Dumas, Boussingault, Brunner, Lewy, Regnault, Frankland, etc., et qui présentent toutes une remarquable concordance.

Ces analyses ont été effectuées les unes à Paris, les autres à Berne, à Genève, à Bruxelles, à Copenhague, en Amérique; tantôt l'air a été pris au niveau du sol, tantôt à de grandes hauteurs, et les chiffres, trouvés identiques au millième près, paraissent établir l'uniformité de constitution chimique de l'atmosphère, quant à la proportion d'oxygène et d'azote qu'elle contient.

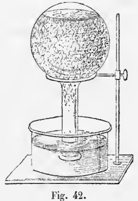
Cependant M. Lewy a constaté que l'air recueilli sur la mer du Nord contient en poids 22,6 d'oxygène, tandis que l'air pris sur le continent en renferme 23 pour 100. M. Lewy attribue cette différence à ce que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote, et à ce que les animaux qui peuplent les mers absorbent pour leur respiration une quantité considérable de gaz oxygène. A mesure que ces animaux s'emparent de l'oxygène dissous dans l'eau, la surface de la mer qui est en contact avec l'atmosphère lui enlève de nouvelles quantités de ce gaz.

Il peut paraître surprenant que depuis les expériences de Gay-Lussac et de Humboldt, qui les premiers déterminèrent par des méthodes exactes la composition de l'air, c'est-à-dire depuis le commencement de ce siècle jusqu'à nos jours, on ne

trouve pas de différences sensibles dans les résultats des analyses. Nous constatons cependant autour de nous des causes multiples de viciation de l'air : la respiration des hommes et des animaux, la combustion des différentes substances que nous employons pour le chauffage et l'éclairage, l'oxydation lente des matières organiques répandues à la surface de la terre doivent évidemment enlever à l'atmosphère des quantités énormes d'oxygène et lui abandonner une proportion équivalente d'acide carbonique. D'autre part, les volcans répandent dans l'air des masses considérables de ce dernier gaz. Malgré l'immense volume de notre atmosphère, sous l'effet de ces causes incessantes de viciation, nous devrions pouvoir constater au bout d'un temps aussi long des modifications dans la composition de l'air, s'il n'existait pas certains phénomènes naturels qui ont sur les éléments de cet air une influence toute différente.

Les plantes, comme nous l'avons déjà dit précédemment, lorsqu'elles subissent l'action de la lumière solaire, absorbent de l'acide cabonique et exhalent de l'oxygène.

Ce fait d'une importance capitale peut être mis en évidence par une expérience très simple : il suffit d'introduire des feuilles dans un ballon qui a été préalablement rempli d'eau saturée d'acide carbonique, de retourner ce ballon dans un vase contenant de l'eau, puis de l'exposer au soleil. On voit bientôt se former à la surface des feuilles de petites bulles de gaz, qui grossissent peu à peu et finissent par monter à la partie supérieure du ballon. Quand la quantité du gaz ainsi dégagé est en proportion suffisante, on le transvase dans une petite éprouvette, afin d'en déterminer la nature. On constatera qu'une allumette ne présentant plus que quelques points en ignition, introduite dans ce gaz, s'y rallumera ; c'est donc de l'oxygène.


Fig. 42.

Grâce à cette décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des plantes sous l'influence de la lumière solaire, une grande partie de ce gaz, qui par son accumulation tendrait à vicier l'atmosphère, sera donc incessamment détruite et remplacée par un égal volume d'oxygène.

Une autre portion de l'acide carbonique de l'air est en outre constamment enlevée à ce fluide par suite de sa solubilité dans l'eau. Les grandes nappes d'eau qui existent à la surface du globe et surtout l'eau de pluie dissolvent de grandes quantités de ce gaz. L'eau ainsi chargée d'acide carbonique a la propriété de pouvoir dissoudre certaines substances minérales, notamment le carbonate et le phosphate de chaux, matières fertilisantes qui jouent un rôle important dans le développement des végétaux. Une partie de ces sels calcaires est déversée dans la mer par les fleuves et sert à la formation des coquilles sécrétées par une multitude d'animaux qui la peuplent. Ce sont ces mêmes composés calcaires qui entrent pour la plus grande part dans la constitution des polypiers, lesquels forment les îles madréporiques si répandues dans l'océan austral.

Sous ces influences multiples dont les effets sur l'atmosphère sont contraires, il peut se faire que l'air conserve une composition invariable ; mais en est-il ainsi?

Nous ne pouvons le savoir : la masse gazeuse enveloppant la terre est tellement énorme qu'une inégalité dans les actions dont nous venons de parler, en admettant que cette inégalité existe, ne pourrait avoir une conséquence appréciable sur les proportions d'oxygène et d'azote qui le constituent qu'au bout d'un grand nombre d'années; or, l'époque à laquelle remontent les premières analyses d'air exactes est encore trop rapprochée de nous.

Bien que les faits précédents puissent très bien rendre compte de la constance observée jusqu'ici dans la composition de l'atmosphère, certains chimistes, notamment MM. Prout, Dobereiner, Falkner, Thomson, avaient cru pouvoir expliquer cette constance en admettant que l'oxygène et l'azote de l'air sont à l'état de combinaison. Il est facile de montrer que cette hypothèse ne saurait être admise.

D'après la loi des volumes établie par Gay-Lussac, « les gaz mesurés à la même pression et à la même température se combinent suivant des rapports de volumes très simples ». Or nous avons trouvé pour le rapport entre l'oxygène et l'azote contenus dans l'air atmosphérique $\frac{20,18}{79,19}$, rapport qui est loin d'être simple. Le rapport simple qui se rapproche le plus du précédent serait $\frac{20}{80} = \frac{1}{4}$, mais les différences entre ces nombres et ceux fournis par l'expérience sont trop considérables pour qu'on puisse admettre qu'elles résultent d'erreurs dans les analyses, étant donnée la précision des méthodes employées pour obtenir ces chiffres.

D'autre part, lorsque deux corps se combinent, on observe toujours un dégagement ou une absorption de chaleur. Rien de semblable n'a lieu lorsqu'on mélange de l'oxygène et de l'azote dans les proportions indiquées plus haut. Et cependant le fluide ainsi obtenu présente toutes les propriétés de l'air atmosphérique.

De plus, lorsqu'on réunit l'oxygène et l'azote dans la proportion de 1 du premier gaz pour 4 du second, le volume occupé par le mélange est exactement égal à la somme des volumes des deux gaz mis en présence. Or, l'air serait la seule combinaison qui serait formée de volumes inégaux de gaz unis sans condensation.

On constate en outre qu'en déterminant expérimentalement la densité de l'air, son indice de réfraction, sa solubilité dans l'eau, on obtient des nombres identiques à ceux qui peuvent être déduits des chiffres trouvés pour l'oxygène et l'azote, en tenant compte des proportions de ces deux gaz dans le mélange.

La composition de l'air dissous dans l'eau est la preuve la plus convaincante que l'on puisse invoquer pour démontrer que l'air est un mélange. En effet, si l'air était une combinaison, ce composé aurait un coefficient de solubilité qui lui serait propre, et la quantité qui se dissoudrait dans l'eau devrait contenir l'oxygène et l'azote dans les proportions trouvées pour ces gaz dans l'atmosphère. Mais si, au contraire, l'air est un mélange, mis en contact avec l'eau, chacun des gaz qui le constituent doit se dissoudre comme s'il était seul et s'il possédait la force élastique qui lui appartient dans le mélange, conformément à la loi de Dalton. Le coefficient de solubilité dans l'eau de l'oxygène étant 0,041 et celui de l'azote 0,020 à 0°, d'autre part l'air contenant à peu près $\frac{1}{5}$ d'oxygène et $\frac{4}{5}$ d'azote, la pression de l'oxygène sera $\frac{1}{5}$ de la pression atmosphérique et celle de l'azote les $\frac{4}{5}$ de

cette même pression ; un litre d'eau à 0° devra donc dissoudre $\frac{1}{5}\times 0,041$ d'oxygène et $\frac{4}{5}\times 0,020$ d'azote, c'est-à-dire $0^{litre},0082$ du premier gaz et $0^{litre},016$ du second, ce qui nous donne en centièmes pour la composition de l'air dissous dans l'eau :

Oxygène	33,9
Azote	66,1
	100,0

Or les analyses de l'air extrait de l'eau ont fourni pour le rapport entre l'oxygène et l'azote qu'il contient des chiffres qui sont très sensiblement ceux trouvés ci-dessus. Ainsi donc l'air mis en présence de l'eau se comporte comme un mélange de gaz et non pas comme une combinaison.

AUTRES SUBSTANCES CONTENUES DANS L'AIR.

Ammoniaque. — L'air renferme de petites quantités d'ammoniaque. La présence de ce gaz dans l'atmosphère s'explique facilement, car il s'en produit sans cesse dans la décomposition des matières animales à la surface du sol.

L'air contenant toujours, ainsi que nous l'avons vu, de l'acide carbonique, cet alcali ne pourra pas s'y trouver à l'état libre, mais sous forme de carbonate d'ammoniaque. Il peut cependant s'y rencontrer aussi de l'azotate d'ammoniaque, car on sait que lorsque des étincelles électriques traversent de l'air humide, il se forme de l'acide nitrique et de l'ammoniaque ; donc, au sein des nuages orageux, il y a production de nitrate d'ammoniaque.

Comme le carbonate d'ammoniaque aussi bien que l'azotate d'ammoniaque sont très solubles dans l'eau, si ces composés existent dans l'air, on devra en rencontrer dans l'eau de pluie et dans les brouillards. C'est en effet ce que l'expérience a prouvé.

Souvent même la proportion d'ammoniaque qui existe dans les eaux météoriques est très notable. Dans de l'eau recueillie le 3 janvier 1854, sur une terrasse placée entre deux jardins près de la place Royale à Paris, M. Boussingault a trouvé $3^{milligr},08$ d'ammoniaque par litre. M. Barral en a rencontré à peu près la même quantité dans les eaux pluviales provenant des udomètres de l'Observatoire.

L'eau déposée par un brouillard intense qu'il fit à Paris le 23 janvier 1854 contenait par litre 138 milligrammes d'ammoniaque. M. Boussingault pense qu'une aussi forte proportion d'ammoniaque pourrait expliquer pourquoi, dans certaines circonstances, le brouillard des villes possède une odeur assez pénétrante pour affecter péniblement les organes de la respiration (*Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 249).

Ce n'est pas seulement dans les villes que l'on a pu constater ainsi dans l'eau de pluie l'existence de l'ammoniaque. M. Boussingault a opéré loin des grands centres de population, où les nombreuses fosses d'aisance notamment doivent déverser dans l'air de grandes quantités d'ammoniaque; il a fait de nombreuses déterminations au Liebfrauenberg du 5 août au 16 novembre. L'eau de pluie

recueillie dans cette station contenait des quantités d'ammoniaque variables de $0^{\text{milligr}},2$ à 4,05 par litre : l'eau provenant de la rosée en renfermait $6^{\text{milligr}},20$ et l'eau donnée par le brouillard de $2^{\text{milligr}},56$ à 7,21 par litre.

Ces expériences ont montré en outre que la proportion d'ammoniaque est généralement plus faible dans les pluies abondantes comme on le voit par ce tableau :

Pour des quantités de pluie tombée			Ammoniaque par litre
mm.		mm.	milligr.
de 0,	à	0,5	2,94
0,51	—	1,0	1,37
1,01	—	5,0	0,70
5,01	—	10,0	0,43
10,01	—	15,0	0,43
15,01	—	20,0	0,36
20,01	—	31,0	0,41

(Ann. de chim. et de phys. (3), t. XL, p. 129.)

Lorsque, pendant une pluie d'une certaine durée, on recueille des échantillons de cette eau à différents intervalles et qu'on dose séparément l'ammoniaque contenue dans les différentes prises, on trouve que la proportion de ce gaz va rapidement en diminuant à mesure que l'eau provient d'une prise plus distante du moment où la pluie a commencé. Ceci résulte des chiffres ci-dessous obtenus par M. Boussingault.

	Ammoniaque dans 1 litre
	milligr.
1re prise	5,03
2e	4,59
3e	3,00
4e	2,20
5e	0,79

Indiquons maintenant comment on peut doser l'ammoniaque dans l'eau de pluie recueillie dans les pluviomètres.

Le procédé que l'on emploie ordinairement a été indiqué par M. Boussingault. Il repose sur ce fait que lorsqu'on distille de l'eau renfermant une très faible proportion d'ammoniaque, cet alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation.

L'appareil dont on se sert consiste en un ballon de 2 à 3 litres de capacité, communiquant avec un serpentin en verre au moyen d'un tube large disposé de manière qu'aucune portion du liquide du ballon ne puisse être entraînée. Il faut ajouter à l'eau contenue dans le ballon une certaine quantité d'alcali, potasse ou magnésie, pour décomposer les sels ammoniacaux qui peuvent exister dans cette eau. Lorsque le liquide condensé dans le serpentin est égal au $\frac{2}{5}$ du volume de l'eau du ballon, on en prend le litre. Le dosage se trouve ainsi ramené à un essai alcalimétrique.

A l'Observatoire de Montsouris, le dosage de l'ammoniaque dans les eaux météoriques est effectué de la manière suivante par M. Albert Lévy :

On opère sur un demi-litre de l'eau de pluie filtrée, additionnée de 1^{cc} d'acide sulfurique au dixième, que l'on évapore dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce que son volume soit réduit à 30^{cc} environ. Le produit de l'évaporation est introduit dans une petite cornue de verre; la capsule est lavée à plusieurs reprises avec une petite quantité de l'eau de pluie sur laquelle on opère, que l'on a mise en réserve avant l'évaporation, et le produit du lavage est également versé dans la cornue. Le liquide, d'abord rendu neutre par la potasse, puis additionné d'une petite quantité de magnésie, est soumis à la distillation. Les deux premiers cinquièmes du produit de la distillation sont recueillis dans une fiole contenant de l'acide sulfurique titré auquel on a ajouté trois gouttes de teinture de cochenille. On titre ensuite l'acide restant; l'ammoniaque est déduite de la différence.

Dans ces derniers temps, M. Schlœsing a entrepris un travail important sur l'ammoniaque atmosphérique. Il a remarqué que les eaux de rivière renferment des quantités relativement grandes de nitrates et très faibles d'ammoniaque, tandis que les eaux de la mer contiennent beaucoup plus d'ammoniaque que de nitrates. Il a trouvé dans de l'eau de mer, puisée près de Saint-Valéry-en-Caux, $0^{milligr},2$ à $0^{milligr},3$ d'acide nitrique par litre et de $0^{milligr},4$ à $0^{milligr},5$ d'ammoniaque.

Partant de ce fait, ce chimiste pense que l'ammoniaque qui est amenée à la surface du sol par les pluies, aussi bien que celle qui s'y forme incessamment par la décomposition des matières animales, est pour la plus grande part oxydée et transformée en acide nitrique. Les nitrates ainsi produits sont en partie absorbés par les végétaux et contribuent à leur développement, et en partie entraînés par les eaux vers la mer. Ces nitrates ne s'accumulent pas dans l'Océan, puisque l'analyse n'en indique que des traces; ils sont sans doute utilisés à la végétation des plantes marines. Mais, tandis que la décomposition des êtres organisés est sur les continents une source abondante de nitre, elle deviendrait, lorsqu'elle se produit dans la mer, une source d'ammoniaque, composé éminemment diffusible, qui se répandrait dans l'atmosphère. Dans cette hypothèse, il existerait donc une circulation continue d'acide azotique et d'ammoniaque à la surface du globe; l'acide nitrique, produit sur les continents serait entraîné continuellement vers la mer; l'ammoniaque formée au sein des mers, puis passant dans l'atmosphère, se trouverait ramenée par les vents sur les continents. L'Océan serait ainsi un immense réservoir d'ammoniaque, car, en supposant à ses eaux un titre uniforme de $0^{milligr},4$ de cet alcali, on trouve, suivant M. Schlœsing, qu'à chaque hectare de sa surface correspondrait une provision de 4000 kilogrammes d'ammoniaque.

Pour vérifier cette manière de voir, l'auteur a dû étudier comment se répartissait l'ammoniaque entre l'air et l'eau, lorsque l'un ou l'autre de ces fluides, mis en présence, contenait une proportion connue de cet alcali et à une température déterminée. Nous reproduisons les conclusions auxquelles ces expériences ont conduit M. Schlœsing :

Pour une même tension d'ammoniaque dans l'air, la quantité d'alcali dissoute dans une eau naturelle, jusqu'à équilibre de tension, décroît rapidement à mesure que la température augmente.

Par conséquent, si deux nappes d'eau, l'une tiède, l'autre froide, contiennent une même proportion d'ammoniaque, l'air qui repose sur la première nappe est beaucoup plus riche en alcali que celui qui repose sur la seconde; il est donc

présumable que l'atmosphère entre les tropiques est plus riche en ammoniaque que dans les zones tempérées ou froides.

Les résultats fournis par l'eau de mer et l'eau distillée sont presque identiques; cependant, pour un même titre ammoniacal, la tension est un peu plus forte dans l'eau de mer.

Il est démontré expérimentalement qu'une très petite quantité de carbonate d'ammoniaque dans l'eau de mer y possède une tension comme dans l'eau pure et peut par conséquent se diffuser dans l'air.

M. Schlœsing a constaté que la loi de Dalton, d'après laquelle la quantité d'un gaz dissous dans un liquide mis en présence de ce gaz est proportionnelle pour une même température à la pression de ce dernier, n'est pas applicable au carbonate d'ammoniaque mélangé à de l'air dans des proportions variant entre 0,25 et 1 milligramme par mètre cube. La proportion de carbonate d'ammoniaque dissous dans une même quantité d'eau diminue avec la pression. Aussi l'auteur a-t-il dû déterminer le rapport qui existe entre la quantité d'ammoniaque existant dans 1 mètre cube d'air et celle qui se trouve dans 1 litre d'eau mise en présence de cet air, pour les températures comprises entre 0° et 26°. Ces rapports sont les suivants :

Temp.	Rapport	Temp.	Rapport	Temp.	Rapport	Temp.	Rapport
0	0,0040	7	0,0063	14	0,0151	21	0,0284
1	0,0041	8	0,0072	15	0,0166	22	0,0310
2	0,0042	9	0,0083	16	0,0184	23	0,0339
3	0,0044	10	0,0095	17	0,0202	24	0,0368
4	0,0046	11	0,0108	18	0,0222	25	0,0398
5	0,0050	12	0,0122	19	0,0242	26	0,0438
6	0,0055	13	0,0136	20	0,0265		

La connaissance de ces rapports permet de calculer le mode de partage de l'ammoniaque entre un nuage et la pluie qui s'en échappe, suivant les températures de l'air avant et après la condensation.

Supposons une masse d'air à une température T, saturée d'humidité et contenant A milligrammes d'ammoniaque par mètre cube; si la température diminue et devient t, il en résultera la condensation d'une certaine quantité de vapeur. Soit v le volume d'eau condensée dans 1 mètre cube; on se propose de déterminer la proportion d'ammoniaque absorbée par v et celle qui reste dans l'air.

Appelons x la quantité d'ammoniaque contenue dans le volume v d'eau; 1 litre de cette eau en contiendra $\frac{x}{v}$ et l'air après la condensation de la vapeur en gardera $A - x$. On aura donc

$$\frac{A - x}{\frac{x}{v}} = r,$$

r étant le rapport correspondant à la température t dans la table précédente. Donc

$$x = \frac{v}{v + r} \qquad \text{et} \qquad A - x = \frac{r}{v + r}.$$

Soit par exemple :

T =	25°	20°	15°	10°	5°
t =	24	18,9	13,7	8,3	2,7.

Dans ces différents cas, le refroidissement produit 1 gramme d'eau par mètre cube. En appliquant les formules ci-dessus, on obtient respectivement :

Amm. condensée dans l'eau	0,027 A	0,04 A	0,064 A	0,11 A	0,19 A.
Amm. restant dans l'air	0,973 A	0,96 A	0,936 A	0,89 A	0,81 A.

On déduit de là que l'ammoniaque, condensée par une même quantité d'eau, croît rapidement à mesure que la température s'abaisse.

M. Schlœsing, en s'appuyant sur ces résultats, constate que l'on ne peut plus admettre, comme on l'avait fait jusqu'ici, que l'ammoniaque d'un nuage est entièrement entraînée par la pluie résultant de la condensation de ce nuage. Cette pluie, en traversant l'atmosphère, ne dissoudra pas non plus nécessairement toute l'ammoniaque contenue dans l'air. Cet entraînement aura lieu pour le nitrate d'ammoniaque, sel dénué de tension et qui flotte dans l'air à l'état de poussières ; mais quant au carbonate d'ammoniaque, la pluie pourra en dissoudre, en abandonner ou conserver la même richesse selon les teneurs et les températures respectives des nuages d'où elle provient et des couches d'air qu'elle rencontre en tombant. M. Schlœsing a pu vérifier en effet par des dosages directs que la chute d'une pluie fait varier la richesse de l'air en ammoniaque tantôt en plus, tantôt en moins.

Il résulte également de ces considérations que la détermination des quantités d'ammoniaque, contenues dans l'eau de pluie recueillie à la surface du sol, ne peut fournir des données certaines sur la quantité d'alcali qui peut exister dans les régions de l'atmosphère où cette pluie s'est formée. En effet, cette eau, dans les pluviomètres qui servent à la recueillir, se trouve exposée pendant un temps assez long au contact de l'air ambiant ; par suite elle peut, suivant les cas, lui céder ou lui emprunter de l'ammoniaque.

Il faut donc pouvoir doser directement l'ammoniaque qui se trouve dans l'atmosphère. A cet effet, M. Schlœsing emploie un appareil qui permet d'absorber en quelques heures tout l'alcali volatil que peuvent renfermer 30 000 litres d'air.

Cet appareil se compose d'une cloche à douille A d'une capacité de 5 litres, fermée à sa partie inférieure par un disque de platine DE, exactement emboîté sur ses bords et percé de 300 trous de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre. Cette cloche repose sur trois petits supports s, s, sur le fond d'un vase B à tubulure latérale, laquelle est reliée à un tube C, chargé d'amener l'air dont on veut doser l'ammoniaque. L'espace annulaire compris entre la cloche et le vase B est fermé vers la partie supérieure de ce vase par un tube en caoutchouc ayant la forme d'un tore, auquel est soudé un petit tuyau H que l'on peut mettre en communication avec un

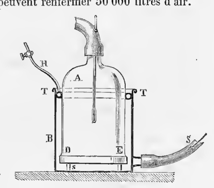


Fig. 43.

réservoir d'eau placé à une hauteur de 3 à 4 mètres. Sous l'influence de cette pression, l'anneau T se distend et forme un joint étanche.

Lorsque l'on veut opérer, on introduit dans la cloche 300 centimètres cubes d'eau acidulée par de l'acide sulfurique et l'on fait communiquer sa douille avec un aspirateur : l'air arrivant par le tube C se répand entre la cloche et le vase B et, chassant devant lui le liquide qui s'y trouve, pénètre dans la cloche par les 300 trous du disque de platine. Le barbotage ainsi produit est tellement énergique que le liquide n'a pas le temps de se réunir en couche au fond de la cloche; il est employé tout entier à former les parois des bulles entassées sous forme de mousse sur une hauteur de 20 à 25 centimètres.

Lorsque l'opération est terminée, on recueille le liquide et on le distille avec de la magnésie pour en doser l'ammoniaque.

Comme appareil d'aspiration, M. Schlœsing a eu recours à l'entraînement de l'air produit par un jet de vapeur lancé dans un tube. Le débit de l'air par l'ajutage avait été taré préalablement pour une pression déterminée de la vapeur et la quantité de liquide indiquée précédemment versée dans le barboteur. Dans les expériences exécutées par M. Schlœsing, l'air traversait l'appareil à raison de 4500 litres à l'heure.

A l'Observatoire de Montsouris, on dose chaque jour l'ammoniaque contenue dans l'air. A cet effet, l'air, mis en mouvement par une trompe, passe au travers d'un barboteur identique à ceux que nous avons décrits (page 87) et qui servent au dosage de l'ozone. L'eau de ce barboteur, acidulée par un centimètre cube d'acide sulfurique au dixième, est recueillie tous les jours à midi et traitée comme une eau de pluie, c'est-à-dire qu'elle est exactement saturée par une solution de potasse, puis distillée avec de la magnésie; on recueille les $\frac{2}{5}$ du produit dans de l'acide sulfurique titré auquel on a ajouté quelques gouttes de teinture de cochenille; enfin on fait un essai alcalimétrique de la liqueur ainsi obtenue.

On a noté en même temps sur le compteur le volume d'air qui a passé depuis la veille dans le barboteur; on peut dès lors connaître le poids d'ammoniaque contenue dans un volume d'air déterminé.

A Montsouris, le volume d'air qui traverse chaque jour le compteur est d'environ 3,5 mètres cubes.

Nous extrayons du Bulletin mensuel de cet Observatoire les moyennes mensuelles des analyses effectuées pendant les années 1876-77 et correspondant à 100 mètres cubes d'air.

		Milligrammes.
1867	Novembre	1,1
	Décembre	2,7
1877	Janvier	2,8
	Février	3,7
	Mars	4,6
	Avril	5,9
	Mai	4,3
	Juin	4,3
	Juillet	3,9

	Milligrammes.
Août.	5,0
Septembre.	4,4
Octobre.	4,5

Comme moyenne générale, on trouve 3mm,77 d'ammoniaque pour 100 mètres cubes d'air.

On voit par les chiffres précédents que les poids d'ammoniaque contenus dans l'air sont plus forts pendant la saison chaude. D'autre part, en comparant la teneur quotidienne de l'air en ammoniaque et la direction moyenne du vent pendant les mêmes journées, il semble résulter qu'un minimum dans la richesse de l'air en ammoniaque correspond avec les vents d'est. Nous ferons remarquer que ce dernier résultat vient confirmer les idées de M. Schlœsing qui, ainsi que nous l'avons vu, regarde l'ammoniaque atmosphérique comme provenant des eaux de la mer.

Il résulte d'expériences effectuées en 1873 par M. Truchot, en Auvergne, que l'air atmosphérique contiendrait plus d'ammoniaque dans la région des nuages qu'à une petite distance du sol. M. Schlœsing a montré que la terre arable sèche absorbe l'ammoniaque de l'atmosphère jusqu'à une certaine limite; lorsqu'elle est humide, l'absorption est beaucoup plus considérable; et comme cette ammoniaque s'y transforme en nitrate, le phénomène n'est plus limité.

Acide azotique et acide azoteux. — Il existe dans l'air des composés oxygénés acides de l'azote. Ce fait ne doit point surprendre puisque l'azote et l'oxygène se combinent directement sous l'influence des étincelles électriques, et que, d'autre part, de l'acide azotique prend naissance par oxydation de l'ammoniaque lorsque cet alcali rencontre l'oxygène de l'air et des corps poreux, probablement sous l'influence d'un ferment spécial, comme les expériences récentes de MM. Schlœsing et Müntz semblent le démontrer. En outre la formation de composés nitreux paraît coïncider avec certains phénomènes d'oxydation. Ainsi M. Peligot a constaté que quand le cuivre s'oxyde en présence d'une solution ammoniacale dans la préparation de la liqueur de Schweitzer, il se forme toujours des azotites et azotates.

Généralement ces acides azotique et azoteux se rencontrent dans l'air saturés par l'ammoniaque.

Ainsi Liebig, analysant de l'eau provenant de pluies d'orage, a trouvé qu'elle renfermait de l'azotate d'ammoniaque. Schœnbein a annoncé y avoir reconnu de l'azotite d'ammoniaque.

Cependant les composés nitreux peuvent aussi se trouver dans l'atmosphère à l'état libre, comme l'a montré M. Cloëz (*Comptes rendus*, t. LII, p. 527). Ce chimiste a fait passer dans un tube a boules contenant de la teinture de tournesol, un courant d'air puisé à 1 mètre environ de la surface du sol. Souvent il arrive que la teinture devient rouge et cette coloration n'est pas modifiée par l'ébullition, ce qui prouve qu'elle n'est pas due à de l'acide carbonique. Ce changement de couleur du tournesol sous l'action de l'air se remarque surtout au commencement et à la fin de la saison froide.

Pour reconnaître la nature de l'acide dont l'expérience précédente avait démontré la présence dans l'air, M. Cloëz a fait barboter ce fluide, après l'avoir filtré à

travers un tampon d'amiante dans une solution de carbonate de potasse pur; après l'expérience, la solution renfermait de l'azotate de potasse.

On peut encore faire passer l'air dans un long tube contenant du carbonate de plomb; il se forme dans ces conditions de l'azotate de plomb, facile à isoler puisqu'il est soluble et facilement cristallisable.

M. Cloëz a pu reconnaître encore la présence de l'acide azotique dans la patine qui recouvrait une cloche exposée depuis de longues années aux intempéries de l'air.

A l'Observatoire de Montsouris, on a dosé l'acide azotique contenu dans l'air à l'aide de la méthode suivante, qui est une application du procédé donné par Pelouze pour l'essai des salpêtres : on a recueilli les produits nitreux en faisant barboter l'air dans une eau alcaline; cette eau a été ensuite évaporée jusqu'à ce que son volume soit réduit à quelques centimètres cubes. Cette évaporation élimine l'ammoniaque qui avait pu se dissoudre en même temps que l'acide azotique. Il faut en outre se débarrasser des matières organiques qui ont pu être apportées par l'air et dont la présence fausserait les résultats de l'analyse. Dans ce but, on introduit le résidu de l'évaporation dans une petite cornue de verre avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique pur, puis on ajoute soit un peu de bioxyde de manganèse, soit du permanganate de potasse. L'oxygène dégagé par l'un ou l'autre de ces produits brûle la matière organique. On arrête la distillation lorsque les vapeurs blanches d'acide sulfurique apparaissent dans la cornue.

L'eau acide provenant de la distillation est recueillie dans une seconde cornue tubulée; on y introduit un volume déterminé d'une dissolution de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque, puis 10 centigr. d'un mélange de 4 parties d'acide chlorhydrique pur, de 2 parties d'acide sulfurique pur et de 4 parties d'eau distillée. On chasse complètement l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique, puis on porte à l'ébullition. L'acide azotique est décomposé par l'acide chlorhydrique : du bioxyde d'azote se dégage et l'oxygène se porte sur le sel de protoxyde de fer pour le transformer partiellement en sulfate de sesquioxyde. L'opération terminée, on dose le sulfate de protoxyde de fer non altéré à l'aide du permanganate de potasse. Comme on connaît la quantité de ce sulfate qui a été introduite dans la cornue, on en déduit le poids d'oxygène enlevé à l'acide nitrique et par suite le poids de ce dernier, en partant de cette donnée que 54 d'acide azotique fournissent 24 d'oxygène.

Il est indispensable d'effectuer cette opération dans une atmosphère complètement exempte d'oxygène, sans quoi le bioxyde d'azote qui se dégage se transformerait en acide hypoazotique, lequel pourrait alors céder de l'oxygène au sel de protoxyde de fer.

On a obtenu ainsi dans 100 mètres cubes d'air :

		millig.
1877	Janvier	2,9
	Février	1,9
	Mars	1,5
	Avril	2,5
	Mai	3,6
	Juin	2,6
	Juillet	6,4

La détermination journalière des quantités d'acide nitrique contenues dans l'air met en évidence un fait qui ne peut pas ressortir nettement des moyennes mensuelles figurant dans le tableau précédent, c'est que la proportion de cet acide subit d'un jour à l'autre de très grandes variations, et que, tandis qu'à certaines époques l'air paraît ne renfermer que des traces de cet acide, il peut brusquement en contenir jusqu'à 12 milligrammes par litre à la suite d'un orage.

Au point de vue agricole, la présence des composés nitreux dans l'air atmosphérique peut expliquer les bons effets d'un chaulage léger et superficiel, ainsi que du marnage.

Ozone. — Nous ne reviendrons pas sur cette question qui a été traitée précédemment (voir page 57).

Iode. — M. Chatin a indiqué l'existence dans l'air de petites quantités d'iode. Voici comment ce chimiste conseille d'opérer pour pouvoir constater la présence de ce corps dans l'atmosphère.

On fait barboter plusieurs mètres cubes d'air dans de l'eau distillée. Cette eau est évaporée après addition d'une petite quantité de carbonate de potasse pur, dont le rôle est de fixer l'iode et de l'empêcher de se volatiliser pendant la concentration du liquide. Le résidu de l'évaporation doit être légèrement calciné afin de détruire les matières organiques qui pourraient s'y rencontrer. Après cette calcination, le résidu doit être tout à fait blanc ; on le traite alors à plusieurs reprises par de l'alcool à 90°, on sépare par filtration le carbonate de potasse insoluble et on évapore doucement dans une capsule jusqu'à siccité la liqueur alcoolique, après l'avoir diluée de son volume d'eau distillée afin d'empêcher le produit de grimper le long des parois de la capsule pendant l'évaporation.

Le résidu est repris enfin par deux ou trois gouttes d'eau sur lesquelles on devra faire agir les réactifs caractéristiques de l'iodure de potassium.

Une goutte de la liqueur que nous venons d'obtenir pourra être, par exemple, additionnée d'empois d'amidon récemment préparé, puis touchée avec précaution avec de l'acide sulfurique du commerce. La présence de l'iode sera dénoncée par la coloration bleue caractéristique. En employant l'eau chlorée dans cette expérience, on n'observerait de coloration que si la proportion d'iode était notable.

On peut caractériser également l'iodure de potassium à l'aide du chlorure de palladium ou du perchlorure de fer (*Comptes rendus*, t. L, p. 420).

En opérant ainsi, M. Chatin a constaté la présence de l'iode dans l'air dans la proportion de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{250}$ de milligramme d'iode pour 40 000 litres d'air et dans celle de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{2}$ milligramme pour 10 litres d'eau de pluie.

Des recherches faites dans le but de comparer l'atmosphère de diverses localités ont démontré que dans les régions alpines, l'iode s'y rencontre en quantité moindre que celle qui existe dans l'air de Paris ou même ne se rencontre pas du tout. Comme conséquence, les eaux de pluie sont également moins chargées d'iode dans ces contrées.

Ces résultats de M. Chatin ont été contestés par plusieurs chimistes, MM. Cloëz,

de Luca, Mène ; cependant d'habiles expérimentateurs, parmi lesquels on peut citer Thenard, MM. Bussy, Bouis, Marchand, ont constaté la présence de l'iode soit dans l'air, soit dans les eaux pluviales.

Principe hydro-carboné. — Théodore de Saussure a annoncé le premier qu'il existe dans l'air une substance carbonée autre que l'acide carbonique.

Ayant introduit dans un eudiomètre de l'air, dépouillé d'acide carbonique, ne troublant plus l'eau de chaux, ainsi que de l'hydrogène, puis ayant fait passer l'étincelle électrique, il reconnut que le gaz, après la détonation, précipitait l'eau de chaux ; ce gaz contenait donc une proportion sensible d'acide carbonique qui ne pouvait provenir que de la combustion d'un corps carburé.

Ces expériences ont été confirmées par M. Boussingault, qui a trouvé qu'indépendamment d'un corps carburé, l'air contient un corps hydrogéné autre que l'eau.

M. Boussingault constate en effet qu'en faisant passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge de l'air atmosphérique complètement privé d'eau et d'acide carbonique, il est possible d'y déceler à nouveau la présence de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Dans l'air de Lyon, la teneur en hydrogène du principe dont nous nous occupons atteignait au maximum 1 pour 10 000 parties d'air en volume.

On admet assez généralement que ce principe hydrocarboné qui existe dans l'air n'est autre chose que le formène C^2H^4, ce gaz se dégageant constamment de la vase des eaux stagnantes, où il prend naissance par suite de la décomposition des matières végétales, et s'échappant en outre en abondance du sol d'un grand nombre de localités, notamment en Italie, près de Parme, en Sicile près d'Agrigente, en Asie Mineure, en Perse, en Chine, dans l'Inde.

Alcool. — M. Müntz a annoncé cette année qu'il avait constaté dans les eaux de rivière et de la mer, ainsi que dans les eaux de pluie et de neige l'existence d'une substance neutre, plus volatile que l'eau et donnant de l'iodoforme.

Cette substance neutre serait l'alcool éthylique, qui, comme l'a montré M. Berthelot, prend naissance dans la décomposition d'un grand nombre de substances organiques sous l'influence d'agents de fermentation variés.

Ainsi le terreau et, en général, les terres riches en matières organiques contiennent de grandes quantités d'alcool, à tel point qu'il est possible d'en extraire ce corps en nature et de vérifier ses propriétés essentielles.

L'alcool qui se forme ainsi abondamment dans le sol par la décomposition des matières organiques, obéissant aux lois de la tension des vapeurs, se répandrait dans l'atmosphère d'où il serait éliminé par les eaux météoriques.

Pour constater la présence de l'alcool dans ces eaux, M. Müntz opère de la manière suivante : le liquide est introduit dans une boîte en fer étamé de 20 litres de capacité, faisant office de cucurbite, reliée à un serpentin ascendant, formé par un tube de plomb large, ayant 10 mètres de longueur et communiquant avec un réfrigérant. On introduit dans la boîte 15 litres de l'eau à examiner, additionnée d'une petite quantité d'un acide minéral fixe afin d'empêcher la volatilisation de l'ammoniaque qui peut exister dans cette eau, puis on porte à l'ébullition de façon à distiller lentement. On recueille ainsi 150 centimètres cubes de liquide qu'on soumet à un second fractionnement, dans un appareil analogue au premier, mais

beaucoup plus petit. Dans cette seconde opération, on ne recueille que 5^{cc} de liquide, dans lesquels se trouvent concentrées les parties les plus volatiles que contenaient les 15 litres d'eau employés.

On les traite par l'iode et le carbonate de soude, à une température modérée. Au bout de vingt-quatre heures, on décante au moyen d'une pipette la plus grande partie de l'eau, en conservant dans le tube le dépôt qui s'est formé.

Lorsque le liquide soumis à l'expérience contient de l'alcool, ce dépôt examiné au microscope présente des amas d'étoiles à six branches de formes élégantes et variées, ayant une grande analogie d'aspect avec les cristaux de neige. Plus les quantités d'alcool sont faibles, plus sont régulières, en général, les formes de ces étoiles.

Par cette méthode, on peut retrouver nettement l'alcool ajouté à l'eau dans des proportions inférieures à $\frac{1}{1\,000\,000}$.

Il est impossible de doser exactement par cette méthode l'alcool contenu dans une eau, mais on peut déterminer l'ordre de grandeur des quantités qui existent dans les liquides examinés en opérant d'une manière identique sur des eaux pures dans lesquelles on a introduit des quantités connues d'alcool.

L'eau de Seine et l'eau de pluie donnent des dépôts d'iodoforme peu différents de ceux qu'on obtient en introduisant dans 15 litres d'eau $0^{gr},015$ d'alcool. C'est donc environ $\frac{1}{1\,000\,000}$ d'alcool que contiendraient les eaux pluviales et l'eau de Seine, soit 1 gramme par mètre cube. La neige et les pluies froides paraissent en contenir des quantités un peu supérieures. La proportion d'alcool dans l'eau de mer serait peu différente (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 499).

Poussières microscopiques. — L'air renferme toujours en suspension des poussières que l'on aperçoit très bien lorsqu'on fait pénétrer un rayon de soleil par une petite ouverture ménagée dans le volet d'une chambre obscure.

Ces poussières peuvent être recueillies en exposant au contact de l'air une plaque de verre enduite d'un liquide visqueux, comme l'ont fait MM. Ch. Robin, Wymann, Salisbury et Sanderson, ou bien encore en faisant barboter de l'air dans une petite quantité d'eau pure, ainsi qu'ont opéré MM. Gaultier de Glaubry et Dundas Thompson.

M. Pasteur est arrivé au même résultat en faisant passer l'air à l'aide d'un aspirateur ou d'une trompe à travers un tube contenant dans son intérieur une bourre de fulmi-coton soluble dans l'alcool éthéré. Les particules en suspension dans l'air sont arrêtées par cette espèce de filtre et lorsqu'on met fin à l'expérience, si l'on vient à retirer ce coton et à le dissoudre dans un mélange convenable d'alcool et d'éther, par une série de lavages et de décantations, les poussières peuvent être isolées et examinées ensuite au microscope.

Dans le même but, M. Pouchet employait un tube dans lequel il déterminait une aspiration; l'extrémité de ce tube servant à l'arrivée de l'air portait un ou plusieurs trous; en face se trouvait une plaque de verre enduite d'une substance gluante sur laquelle venaient se coller des poussières.

C'est sur ce principe que repose l'*aéroscope* employé à l'Observatoire de Mont-

souris pour recueillir les poussières de l'air, à l'étude desquelles M. Miquel se consacre depuis plusieurs années.

La figure ci-contre indique la disposition de l'appareil. A est une cloche fixée à deux mètres du sol, munie d'un tube B, qui la relie à une trompe.

A la partie inférieure de cette cloche vient se visser un cône C percé d'un petit trou à son sommet. En face se trouve fixée une petite plaque de verre recouverte d'un mélange de glycérine et de glucose. L'air aspiré par la trompe vient frapper contre cette plaque et lui abandonne les poussières.

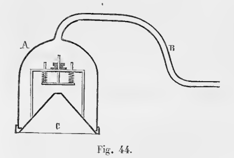


Fig. 44.

Les poussières que l'on recueille ainsi sont les unes d'origine minérale, les autres d'origine organique.

Parmi les particules minérales que l'on trouve abondamment dans l'atmosphère, on peut citer : le charbon, le silex, certains sels terreux et alcalino-terreux, principalement le carbonate et le sulfate de chaux et quelques sels alcalins, comme le sulfate de soude et le chlorure de sodium.

Le carbonate de chaux se reconnaît sur le porte-objet du microscope, parce que, insoluble dans l'eau, il se dissout dans les acides avec effervescence.

Le sulfate de chaux se présente ordinairement avec une texture lamellaire caractéristique.

La présence du sulfate de soude dans l'air peut être mise en évidence par une méthode ingénieuse due à M. Gernez.

Après avoir montré que l'on fait cesser instantanément la sursaturation d'une dissolution saline en mettant en contact avec la liqueur un cristal du sel qui s'y trouve dissous, M. Gernez fit barboter dans une solution sursaturée de sulfate de soude un courant d'air débarrassé de toutes les particules solides qu'il peut tenir en suspension par son passage à travers un tampon de coton; il vit que la solution restait parfaitement limpide, mais que, si l'on venait à enlever le coton, les premières bulles d'air non tamisé qui arrivaient au contact de la liqueur faisaient cesser la sursaturation. Comme d'autre part, M. Gernez a pu constater la présence de l'acide sulfurique et de la soude dans les poussières qui avaient été retenues par le tampon de coton, on doit admettre que l'air renferme des fragments de sulfate de soude.

M. Gernez a cherché à répéter la même expérience avec les solutions des différents sels qui peuvent être obtenues à l'état de sursaturation. L'azotate d'ammoniaque seul a donné un résultat analogue. Quant aux solutions d'acétate de soude, de carbonate de soude, de sulfate de magnésie, d'alun de potasse et de phosphate de soude, elles n'ont pas cristallisé sous l'influence d'un courant d'air, ce qui indique que ces sels n'existent pas normalement dans l'atmosphère (*Comptes rendus*, t. LX, p. 833 et 1027, t. LXI, p. 289).

M. Gaston Tissandier a trouvé dans l'air des granules de fer météorique attirables à l'aimant (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 82, et t. LXXX, p. 58.

Les poussières d'origine organique sont très abondamment répandues dans

l'atmosphère. Ce sont surtout des débris fibreux et cellulaires, des pellicules épidermiques, des poils, des trachées, des grains de pollen de différentes formes, des grains d'amidon reconnaissables à la coloration violette qu'ils prennent sous l'influence de l'iode et à leur solubilité dans l'acide sulfurique ; puis des fragments de duvet et de laine, des écailles de papillon ; enfin des semences de cryptogames et des œufs d'infusoires.

La présence dans l'air d'œufs d'infusoires et de spores de microphytes peut être déduite des expériences de Spallanzani, qui montra en 1765 qu'en introduisant dans des vases de verre des infusions de matières végétales ou animales, scellant ces vases en les chauffant pendant une heure à la température de 100°, ces infusions peuvent être ensuite conservées indéfiniment sans qu'on y constate jamais l'existence d'aucun infusoire (*Opuscules de physique animale et végétale*, par Spallanzani, 1777). Or, lorsque de telles infusions sont abandonnées au contact de l'air, elles ne tardent pas à s'altérer et à se peupler de nombreux animalcules. Spallanzani en conclut que les germes de ces êtres si variés ont dû être apportés par l'air.

Needham, contemporain de Spallanzani, n'admit pas les conclusions des expériences de ce dernier ; pour lui, si les infusions restaient stériles dans les vases où on les avait chauffées, c'est que la petite quantité d'air laissée dans ces vases avait été altérée et n'était plus capable d'entretenir la vie.

Cette hypothèse de Needham se trouva confirmée par l'expérience de Gay-Lussac qui, étudiant le procédé d'Appert pour la conservation des matières animales et végétales, lequel n'était en définitive qu'une application de la méthode de Spallanzani, trouva « en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances (bœuf, mouton, poisson, champignons, moût de raisin) ont été conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales. »

Mais, en 1837, le Dr Schwann constata qu'en préparant une infusion de chair musculaire, comme opérait Spallanzani, et faisant ensuite passer dans les ballons qui la renfermaient un courant d'air ayant traversé des tubes chauffés à une température voisine de celle de l'ébullition du mercure, puis refroidi, le jus de viande reste intact, tandis qu'il s'altère lorsque c'est de l'air ordinaire qui l'a traversé. Le Dr Schwann conclut de ces expériences que « ce n'est pas l'oxygène, du moins l'oxygène seul de l'air atmosphérique qui occasionne la putréfaction des matières animales, mais un principe renfermé dans l'air ordinaire et que la chaleur peut détruire. » (Journal allemand de chimie pratique, t. XIX, p. 186, et t. XXXI, p. 429).

Au lieu de calciner l'air avant de le mettre au contact des infusions organiques, M. Schultze répéta les expériences du Dr Schwann en faisant traverser à l'air des réactifs chimiques énergiques, tels que la potasse caustique et l'acide sulfurique. Plus tard, en 1854, MM. Schrœder et Dusch reprirent ces recherches en filtrant l'air à travers un tampon de coton.

En général, les résultats observés furent conformes à ce qu'avait constaté le Dr Schwann, mais certaines substances animales, la viande sans addition d'eau et le lait s'altéraient promptement, bien que l'air amené à leur contact eût été purifié par son passage sur du coton. D'où cette conclusion « qu'il existerait certaines décompositions spontanées de matières organiques qui n'auraient besoin pour se pro-

duire que de la présence de l'oxygène, tandis que pour d'autres, il faudrait, outre l'oxygène, ces choses inconnues mêlées à l'air atmosphérique qui sont détruites par la chaleur ou arrêtées par la filtration de l'air à travers le coton. » Quant à ces choses inconnues qui seraient contenues dans l'air, M. Schrœder se demande « si ce sont des germes organisés microscopiques ou une substance chimique encore inconnue. »

En 1860, M. Pouchet annonça qu'en introduisant dans un ballon plein d'eau bouillie renversé sur la cuve à mercure de l'oxygène et de l'azote purs, puis une petite quantité de foin préalablement porté à 100°, on ne tardait pas à apercevoir de nombreux animalcules dans le liquide, bien que celui-ci fut à l'abri des poussières de l'air. Pour M. Pouchet, ces animalcules pouvaient naître spontanément dans des milieux appropriés. D'ailleurs, ajoutait-il, après avoir minutieusement examiné les poussières contenues dans l'air, l'atmosphère ne renferme qu'exceptionnellement les germes des organismes que l'on voit se développer dans ces infusions et par suite, leur influence ne peut pas être invoquée dans les expériences dont nous nous occupons.

Les conclusions de M. Pouchet furent vivement combattues par MM. Milne-Edwars, Quatrefages, Dumas, Claude Bernard et Payen. Ce dernier montra notamment que les semences de l'*oïdium aurantiacum* n'étaient pas tuées par une température de 120°; par suite dans l'expérience de M. Pouchet, les germes, s'il s'en trouvait à la surface du foin, pouvaient très bien avoir résisté à la température de 100° à laquelle ils avaient été soumis.

C'est à cette époque (1860) que M. Pasteur publia différents mémoires justement célèbres sur les corpuscules organisés qui existent dans l'atmosphère. Il reprit les expériences de Spallanzani, de Schwann, de MM. Schrœder et Dusch en perfectionnant les méthodes opératoires et opérant avec les plus grands soins. « Dans un ballon de 300 centimètres cubes environ, M. Pasteur introduisit 100 à 150 centimètres cubes d'une eau sucrée albumineuse, formée dans les proportions suivantes :

Eau	100
Sucre	10
Matières albumineuses et minérales, provenant de la levure de bière.	0, 2 à 0, 7

Le col effilé du ballon communique avec un tube de platine chauffé au rouge. On fait bouillir le liquide pendant deux à trois minutes, puis on le laisse refroidir complètement. Il se remplit d'air brûlé à la pression ordinaire. Puis on ferme à la lampe le col du ballon.

Le ballon, placé dans une étuve à une température constante de 28 à 32 degrés, peut y demeurer indéfiniment sans que son liquide éprouve la moindre altération. Après un séjour d'un mois à six semaines à l'étuve, le ballon est relié au moyen d'un caoutchouc, sa pointe étant toujours fermée, à un appareil disposé comme il suit : 1° un gros tube de verre dans lequel on a placé un bout de tube de petit diamètre, ouvert à ses extrémités, libre de glisser dans le gros tube et renfermant une portion d'une des petites bourres de coton chargée des poussières de l'air ; 2° un tube en T muni de trois robinets; l'un des robinets communique avec la machine pneumatique, un autre avec un tube de platine chauffé au rouge, le troisième avec le gros tube précédemment décrit. Après avoir fermé le robinet qui communique avec le tube de

platine, on fait le vide. Ce robinet est ensuite ouvert de façon à laisser rentrer peu à peu dans l'appareil de l'air calciné. Le vide et la rentrée de l'air calciné sont répétés alternativement dix à douze fois. Le petit tube à coton se trouve ainsi rempli d'air brûlé jusque dans les moindres interstices du coton, mais il a gardé ses poussières. Cela fait, on brise la pointe du ballon à travers le caoutchouc, puis on fait couler le petit tube à coton dans le ballon ; enfin on referme à la lampe le col de ce dernier qui est de nouveau reporté à l'étuve. Or il arrive constamment que les productions apparaissent dans le ballon. Voici les particularités de l'expérience qu'il importe le plus de remarquer.

1° Les productions organisées commencent toujours à se montrer au bout de vingt-quatre à trente-six heures. C'est précisément le temps nécessaire pour que ces mêmes productions apparaissent dans cette même liqueur lorsqu'elle est exposée au contact de l'air ordinaire ;

2° Les moisissures naissent le plus ordinairement dans le petit tube à coton, dont elles remplissent bientôt les extrémités ;

3° Il se forme les mêmes productions qu'à l'air ordinaire. Pour les infusoires, c'est le *bacterium*. Pour les mucédinées, ce sont des *penicilium*, des *ascophora*, des *aspergillus* et bien d'autres genres encore ;

4° De même qu'à l'air ordinaire la liqueur fournit tantôt un genre de mucédinée, tantôt un autre, de même dans l'expérience, il y a un développement de moisissures diverses.

En résumé, on voit d'une part qu'il y a toujours parmi les poussières en suspension dans l'air commun des corpuscules organisés, et d'autre part que les poussières de l'air mises en présence d'une liqueur appropriée, dans une atmosphère par elle-même tout à fait inactive, donnent lieu à des productions diverses, le *bacterium termo* et plusieurs mucédinées, celles-là même que fournirait la liqueur après le même temps, si elle était librement exposée à l'air ordinaire.

M. Pasteur s'est assuré que le coton, en tant que matière organique, ne jouait aucun rôle dans l'expérience. Il a pu en effet remplacer ce coton par de l'amiante sans que les résultats fussent modifiés.

Une autre méthode employée par M. Pasteur est la suivante :

Il prend un certain nombre de ballons dans lesquels il introduit le même liquide fermentescible en même quantité. Il étire leurs cols à la lampe en les recourbant de diverses manières, mais il les laisse tous ouverts, avec une ouverture de 1 à 2 millimètres carrés de surface ou davantage. Il fait bouillir le liquide pendant quelques minutes dans le plus grand nombre de ces ballons. Il n'en laisse que trois ou quatre qu'il ne porte pas à l'ébullition. Puis il abandonne tous ces ballons dans un lieu où l'air est calme.

Après vingt-quatre ou quarante-huit heures, suivant la température, le liquide des ballons qui n'a subi aucune ébullition dans ces ballons (mais qui avait été porté à 100 degrés au moment de sa préparation) se trouble et se couvre peu à peu de mucors divers. Le liquide des autres ballons reste limpide, non pas seulement quelques jours, mais durant des mois entiers. Cependant tous les ballons sont ouverts; sans nul doute ce sont les sinuosités et les inclinaisons de leurs cols qui garantissent leur liquide de la chute des germes. L'air commun, il est vrai, est entré brusquement à l'origine, mais pendant toute

la durée de sa rentrée brusque le liquide, très chaud et lent à se refroidir, faisait périr les germes apportés par l'air, puis quand le liquide est revenu à une température assez basse pour rendre possible le développement de ces germes, l'air rentrant très lentement, laissait tomber ses poussières à l'ouverture du col, ou les déposait en route sur les parois intérieures. Aussi vient-on à détacher le col de l'un des ballons par un trait de lime et place-t-on verticalement la portion restante, après un jour ou deux le liquide donne des moisissures ou se remplit de *bacterium* » (*Comptes rendus*, t. L, p. 303.)

M. Pasteur montra en outre que ces germes ne sont pas uniformément répartis dans l'atmosphère, que dans un volume limité d'air on peut ne rencontrer aucun germe ou n'en trouver qu'un très petit nombre et d'espèce déterminée.

A cet effet, il prend une série de ballons de 250 centimètres cubes dans lesquels il introduit un liquide putrescible (eau albumineuse provenant de la levûre de bière ; la même sucrée ; urine, etc.), de manière qu'elle occupe le tiers environ du volume total ; il effile les cols à la lampe, fait bouillir le liquide, puis ferme l'extrémité effilée de chaque col pendant l'ébullition. Lorsque les ballons sont refroidis, le vide se trouve fait dans leur intérieur ; dès lors, si l'on vient à briser leurs pointes dans un lieu déterminé, l'air extérieur s'y précipite, entraînant avec lui toutes les poussières qu'il tient en suspension. On referme alors les ballons à la lampe et on les place dans une étuve chauffée à 25 ou 30 degrés.

Le plus souvent, au bout de peu de jours, le liquide perd sa transparence, et l'on voit apparaître dans les différents ballons, bien qu'ils soient placés dans des conditions identiques, des êtres variés. D'autre part, il arrive fréquemment que la liqueur reste absolument intacte, quelle que soit la durée de son exposition à l'étuve, comme si elle avait reçu de l'air chauffé.

M. Pasteur explique la variété des productions que l'on constate dans les expériences dont il vient d'être question par ce fait que les germes en petit nombre d'un volume limité d'air ne sont pas gênés dans leur développement par des germes plus nombreux ou d'une fécondité plus précoce, capables d'envahir le terrain, en ne laissant place que pour eux, comme il arrive lorsque les mêmes infusions sont abandonnées au contact de l'air.

Enfin, en ouvrant des ballons, préparés comme nous venons de l'indiquer, à différentes hauteurs dans l'atmosphère, M. Pasteur a reconnu que l'air renferme des germes de moins en moins nombreux à mesure qu'on le prélève à une plus grande distance du sol. Sur vingt ballons ouverts au pied des hauteurs qui forment le premier plateau du Jura, assez loin de toute habitation, huit montrèrent des productions organisées ; de vingt autres ballons tout semblables, ouverts sur l'une des montagnes du Jura, à 850 mètres au-dessus du niveau de la mer, cinq seulement se trouvèrent altérés et enfin des vingt ballons dont la pointe fut brisée au Montauvert, près de la mer de glace, à 2000 mètres d'élévation, dix-neuf restèrent intacts.

De ses nombreuses expériences, M. Pasteur conclut :

1° Il y a constamment dans l'air des corpuscules organisés qu'on ne peut distinguer des véritables germes des organismes des infusions;

2° Lorsqu'on sème ces corpuscules et les débris amorphes qui leur sont associés dans des liqueurs qui ont été soumises à l'ébullition et qui resteraient intactes dans

l'air préalablement chauffé si l'on n'y pratiquait pas cet ensemencement, on voit apparaître dans ces liqueurs exactement les mêmes êtres qu'elles développent à l'air libre.

M. Ch. Robin a fait une étude approfondie des poussières de l'air ; il y a découvert de nombreuses productions cryptogamiques, des *Fumago*, des *Fragmidium*, des spores de champignons arthrosporés. Il a été l'un des premiers à appeler par leurs noms et à classer méthodiquement les différents germes que le microscope lui a permis d'observer.

On a pu constater que les spores les plus abondantes dans l'air de Paris sont celles des *Penicillium*, des *Aspergillus*, des *Coremium*, des *Septonema*, des *Alternaria*, des *Dactylium*, des *Helicotrichum*. On y rencontre également un grand nombre de Torulacées, ainsi que des *Fusidium* et des *Selenosporium*.

Quant aux œufs d'infusoires que l'on trouve le plus fréquemment, ce sont ceux des monades, des cercomonades et des rhizopodes.

M. Miquel, à l'Observatoire de Montsouris, s'est appliqué à déterminer chaque jour le nombre des organismes contenus dans un volume d'air déterminé, afin de constater les variations que les saisons, la direction du vent, etc., pouvaient y apporter.

Dans ce dénombrement, on a négligé les germes de dimensions très petites qu'on est convenu de placer dans la famille des vibrioniens ; on a relevé seulement les espèces revêtues d'une tunique organisée et que leurs dimensions rendent facilement discernables, c'est-à-dire les spores des cryptogames, dont le diamètre descend rarement à 2 millièmes de millimètre.

Avec les germes proprement dits sont comptés les grains d'amidon et de pollen dont la différenciation eut beaucoup compliqué le problème. D'après M. Miquel, on obtiendrait approximativement le nombre des spores en retranchant du chiffre obtenu $\frac{1}{30}$ pour les gains de pollen et $\frac{1}{100}$ pour les grains d'amidon ; avec cette réserve toutefois que pendant l'hiver, les pollens font à peu près défaut et que les grains d'amidon atteignent environ le $\frac{1}{40}$ du nombre des organismes récoltés.

Pour ce dénombrement, M. Miquel se sert de l'aéroscope dont nous avons donné précédemment la description (voir page 120). La vitesse du courant d'air qui traverse l'appareil est réglée de manière à correspondre à un débit de 20 litres à l'heure. La durée de l'expérience est de quarante-huit heures. La lamelle de verre qui doit recevoir les poussières est enduite de glycérine sur une surface de 2 à 3 centimètres carrés.

Lorsqu'on met fin à l'expérience, on retire la lamelle de verre, et, avec la pointe d'une aiguille d'acier on mélange bien intimement le liquide visqueux et les poussières adhérentes à sa surface, afin que ces poussières soient bien uniformément réparties ; on lave ensuite cette pointe dans une goutte du même liquide que l'on verse sur la lamelle ; puis on applique cette dernière sur une plaque de verre bien propre, en faisant en sorte qu'il n'y ait aucune bulle d'air. Cette plaque étant alors placée sous le microscope, on compte le nombre de microbes que l'on aperçoit dans le champ. En répétant une centaine de fois cette numération pour différentes parties de la lamelle, on peut en déduire le chiffre M qui est le nombre moyen de spores trouvé dans une surface égale au champ. Il suffit alors de calculer le rap-

port R entre la surface du champ du microscope et la surface de la lamelle, le produit $M \times R$ indiquera approximativement le nombre total de microbes recueillis.

V étant le volume de l'air ayant traversé l'aéroscope pendant l'expérience, volume qui est fourni par un compteur à gaz, le nombre N de germes contenus dans un litre d'air sera donné par l'expression

$$N = \frac{R \times M}{V}.$$

Remarquons que R est constant lorsqu'on emploie toujours le même microscope muni du même objectif et du même oculaire, et que la lamelle présente toujours la même surface.

En déterminant ainsi chaque jour ce nombre N, on trouve des variations très sensibles. M. Miquel a constaté : 1° qu'il augmente avec la température, que faible en hiver, il s'accroît rapidement au printemps, reste élevé en été et diminue en automne; 2° qu'il s'élève d'une façon très marquée après une pluie de quelque durée.

Les tableaux suivants montrent entre quelles limites le nombre des microbes en suspension dans l'atmosphère peut varier sous ces deux influences.

	Mois	Microbes recueillis par litre	Pluie tombée en millimètres
1878	Juin	41,8	82,3
	Juillet	19,5	39,2
	Août	25,3	84,0
	Septembre	11,6	21,2
	Octobre	18,6	104,1
	Novembre	10,9	61,4

	Mois	Microbes recueillis par litre	Température moyenne
1878	Octobre	18,6	11°,2
	Novembre	10,9	4,7
	Décembre	3,9	0,9
1879	Janvier	6,6	0,1
	Février	5,6	7,2
	Mars	4,2	7,1
	Avril	8,0	8,4
	Mai	11,3	10,6
	Juin	34,0	16,2
	Juillet	43,3	16,2
	Août	24,7	18,7
	Septembre	12,2	15

Ce dernier tableau peut se résumer ainsi :

		Microbes par litre
1878	Automne	11,3
1879	Hiver	5,5
	Printemps	15,7
	Été	28,9

Ces chiffres sont évidemment au-dessous de la vérité, car toutes les poussières de l'air ne sont pas arrêtées par la lamelle de verre glycérinée en traversant l'aéroscope, mais l'expérience étant faite toujours dans les mêmes conditions, les résultats peuvent être considérés comme comparables.

Quant aux germes de bactéries, ils sont tellement tenus qu'il est impossible d'en faire le dénombrement en suivant la marche que nous venons d'indiquer, c'est-à-dire par l'examen au microscope des poussières atmosphériques.

Le procédé suivi par M. Miquel à l'Observatoire de Montsouris, pour la recherche statistique des bactéries dans l'atmosphère, consiste à faire passer des volumes d'air variables dans des ballons contenant un liquide très altérable et stérilisé, et à noter le volume d'air qu'il a été nécessaire de faire circuler dans ces ballons pour y déterminer le développement de bactéries. Le liquide qui paraît le mieux convenir pour ces essais est le bouillon de levûre bien exactement neutralisé.

En répétant fréquemment ces expériences, on constate de grandes différences dans les volumes de l'air, que l'on a dû faire passer dans la même liqueur pour amener son altération. Un jour, il a suffi, par exemple, de 2 à 3 litres d'air pour peupler de bactéries le contenu des ballons ; le lendemain 25 à 50 litres d'air n'ont fourni autre chose que des moisissures; les ballons dans lesquels on en a fait passer au moins 60 litres montrent seuls de ces animalcules. Nous en conclurons que les nombres de germes de bactéries en suspension dans l'atmosphère pendant ces deux journées sont inversement proportionnels aux volumes d'air nécessaires pour amener l'ensemencement du liquide.

En notant soigneusement les conditions météorologiques qui distinguent les jours où de pareilles différences sont observées, on pourra en déduire l'influence que ces conditions peuvent avoir sur la diffusion de ces germes.

M. Miquel a constaté ainsi qu'une pluie de quelque durée purifie très notablement l'atmosphère et amène une diminution considérable dans le nombre des germes de bactéries qu'elle renferme, fait qu'il formule ainsi : « Contrairement à ce que l'on observe pour les cryptogames à fructifications aériennes, le chiffre des bacilles et des bactériens est toujours considérable pendant la sécheresse. »

(Annuaire de l'Observatoire de Montsouris. *Étude sur les poussières organiques de l'atmosphère*, par M. P. Miquel).

Cette statistique des germes organisés en suspension dans l'atmosphère ne présentera un intérêt véritable au point de vue de l'hygiène publique que lorsqu'on connaîtra l'action qu'ils peuvent exercer sur l'organisme.

Il n'est pas douteux aujourd'hui que certains microbes sont capables d'apporter des troubles profonds dans notre économie. On a pu déjà caractériser et étudier la bactéridie charbonneuse, le vibrion septique, le micrococcus du choléra des poules, ainsi que le spirille d'Obermeier, trouvé dans le sang des malades atteints de la fièvre récurrente. Mais combien dont l'étude est encore complètement à faire. Pour cette étude, la marche a été indiquée par M. Pasteur. Il faut isoler ces microbes, trouver des liquides dans lesquels ils peuvent être cultivés à l'état de pureté, les inoculer à des êtres vivants et enfin observer les altérations qu'ils sont susceptibles d'amener dans leurs tissus.

Ce sont là des recherches extrêmement délicates, qui ne sont abordées que depuis

quelques années, mais dont on peut espérer une solution prochaine après les résultats si remarquables obtenus déjà par MM. Pasteur, Davaine, Joubert, Chamberland, Van Tieghem, Coze, Feltz, Heydenreich, etc.

BIBLIOGRAPHIE.

Œuvres de Lavoisier, publiées par M. Dumas.

Traité de l'air et du feu, Schéele, 1777.

Recherches sur la véritable constitution de l'air atmosphérique, par MM. Dumas et Boussingault. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. III, p. 257.

Recherches sur la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air de la ville de Paris, par M. Boussingault. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XIII, p. 366.

Observations simultanées faites à Paris et à Andilly, près Montmorency, pour rechercher la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air atmosphérique, par MM. Boussingault et Lewy. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XVIII, p. 473.

Sur la proportion d'acide carbonique existant dans l'air atmosphérique. Variations de cette proportion avec l'altitude, par M. Truchot. — C. R., t. LXXVII, p. 675.

Recherches sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air, par M. J. Reiset. — C. R., t. LXXXVIII, p. 1007 et t. XC, p. 1144 et 1457.

Sur le dosage de l'acide carbonique dans l'air, par MM. Muntz et Aubin. — C. R. t. XCII, p. 247 et 1229.

Description de quelques procédés pour l'analyse de l'atmosphère, par M. Brunner. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. III, p. 305.

Nouveaux résultats relatifs à la composition de l'air atmosphérique, obtenus à Genève, par M. de Marignac, *et à Copenhague*, par M. Lewy. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XIV, p. 379.

Résultats obtenus par M. Stas dans de nouvelles analyses de l'air faites à Bruxelles. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XIV, p. 570.

Nouveau procédé pour la détermination de l'oxygène contenu dans l'air atmosphérique, par M. Liebig. — C. R., t. XXXII, p. 54.

Sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux, par M. Boussingault. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XXXIX, p. 257.

Mémoire sur la quantité d'ammoniaque contenue dans la pluie, la rosée, le brouillard recueillis loin des villes, par M. Boussingault. — Ann. de chim et de phys. (3), t. XL, p. 129.

Sur l'ammoniaque de l'atmosphère, par F. Schlœsing. — C. R., t. LXXX, p. 175, 265; t. LXXXI, p. 1252; t. LXXXII, p. 747 et 846.

Sur la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air atmosphérique à différentes altitudes, par M. Truchot. — C. R. (3), t. LXXVII, p. 1159.

Bulletin mensuel de l'Observatoire de Montsouris.

De la recherche de minimes quantités d'iode dans l'air, les eaux, etc., par M. Chatin. — C. R. t. L, p. 420.

Sur la présence de l'alcool dans le sol, dans les eaux, dans l'atmosphère, par M. Muntz. — C. R., t. XCII, p. 499.

Mémoire sur les corpuscules organisés qui existent dans l'atmosphère, par M. Pasteur. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. LXIV, p. 5.

HYDROGÈNE

Par M. E. GAUDIN

Ancien élève de l'École polytechnique

H = 1 = 2 vol.

Densité rapportée à l'air	= 0,0692
Poids d'un litre d'hydrogène	= 0 gramme, 0895
Volume occupé par 1 gramme d'hydrogène	= 11 litres, 173
Solubilité dans l'eau	0,0193 à 0°

HISTORIQUE

L'hydrogène avait été entrevu par Paracelse vers le commencement du seizième siècle. Il savait que lorsqu'on met du vitriol (acide sulfurique) en contact avec un métal comme le fer, il se dégage un air et que cet air se séparait de l'eau dont il était un élément (Hœfer). C'est le premier gaz qui ait été recueilli; il le fut par Robert Boyle, qui le confondait avec l'air commun; Lémery reconnut le premier que ce gaz était inflammable. L'hydrogène n'est bien connu que depuis l'année 1777, époque à laquelle Cavendish a décrit ses principales propriétés.

Ce gaz a d'abord été nommé air inflammable, puis hydrogène (ὕδωρ, eau, γεννάω, j'engendre), parce qu'il est un des éléments de l'eau.

ÉTAT NATUREL

L'hydrogène se rencontre très rarement à l'état de liberté dans la nature; Bunsen en a constaté la présence dans les gaz des fumerolles d'Islande; il est alors mêlé de différents corps combustibles avec lesquels il brûle[1].

L'analyse de l'un de ces gaz a fourni les résultats suivants ;

Acide carbonique	50, 00
Hydrogène	25, 14
Acide sulfhydrique	24, 12
Azote	0, 72

Les fumerolles de Toscane renferment également de l'hydrogène libre (Ch. Deville et Leblanc).

1. *Annales de chim. et de phys.* (3), t. XXXVIII, p. 259.

L'hydrogène entre dans la constitution d'un grand nombre de corps. L'eau en renferme le neuvième de son poids; les matières organiques et les produits qui en dérivent le renferment au nombre de leurs éléments.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, insipide, quand il est parfaitement pur. Préparé par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc ou le fer du commerce, il a une odeur désagréable qui est due à la présence de carbures d'hydrogène, d'acide sulfhydrique, d'hydrogènes silicié, phosphoré et arsénié. L'hydrogène est inodore, lorsque le métal et l'acide, employés dans sa préparation, sont chimiquement purs.

Jusque dans ces derniers temps, ce gaz était regardé comme permanent. M. Cailletet en a obtenu la liquéfaction ou la solidification. Dans ses expériences, l'hydrogène était renfermé dans un tube capillaire en verre, à parois très épaisses, et soumis, par l'intermédiaire du mercure, à une pression de 300 atmosphères. En laissant ensuite le gaz se détendre brusquement et reprendre son volume primitif, il se produit un abaissement considérable de température qui a été évalué, par le calcul, à 200° environ. Le tube capillaire se remplissait, à ce moment, d'un brouillard excessivement fin et subtil, indice de liquéfaction ou de solidification du gaz. Ce brouillard disparaissait très vite par suite de l'échauffement des parois du tube[1].

M. R. Pictet, dans des expériences faites sur une plus vaste échelle, a confirmé les résultats obtenus par M. Cailletet. Il a liquéfié l'hydrogène en soumettant ce gaz à une pression de 650 atmosphères et à une température de — 140°. Le robinet de fermeture de l'appareil ayant été ouvert, l'hydrogène liquide s'est échappé avec violence et une portion en a été même solidifiée par le refroidissement produit par la détente.

L'hydrogène présentait alors les caractères physiques des métaux. Le jet, sortant de l'appareil, avait une couleur bleu d'acier et était opaque sur une longueur de 12 centimètres environ; il produisait, dans sa chute, un crépitement semblable au bruit que font des globules métalliques en tombant sur le sol[2].

L'hydrogène est le plus léger des gaz. La densité de l'air étant prise pour unité à la température de 0° et sous la pression normale $0^m, 76$, celle de l'hydrogène est égale à 0, 06920 (MM. Dumas et Boussingault) ou à 0, 06926 (Regnault).

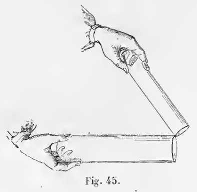
Un litre d'air, pris dans les conditions normales, pesant 1 gr., 2932, le poids d'un litre d'hydrogène sera représenté par 1 gr., $2932 \times 0, 0692 = 0$ gr., 089.

Pour constater la grande légèreté de ce gaz, il suffit d'en renverser une éprouvette qui a été retirée de l'eau verticalement. L'hydrogène s'échappe aussitôt et l'air atmosphérique prend sa place.

L'hydrogène reste, au contraire, un certain temps dans une éprouvette qui est soulevée en laissant son orifice tourné du côté de l'eau.

1. Cailletet. *Annales de chimie et de physique* (5), t. XV, p. 132.
2. M. R. Pictet, *Annales de chimie et de physique* (5), t. XIII, p. 145.

Enfin, si l'on met une éprouvette contenant de l'hydrogène en communication, par son orifice, avec une autre éprouvette remplie d'air atmosphérique de telle sorte que celle qui contient l'air se trouve en haut et celle qui contient l'hydrogène en bas, on reconnaît que l'hydrogène a pris la place de l'air et l'air celle de l'hydrogène.


Fig. 45.

L'hydrogène n'est pas délétère mais asphyxie par privation d'oxygène. En plaçant des animaux dans des atmosphères artificielles d'oxygène et d'hydrogène qui renfermaient autant d'oxygène que l'air atmosphérique, Regnault a constaté que leur respiration était normale, mais qu'ils consommaient plus d'oxygène que dans l'air. Il attribue ce fait à ce que l'animal fait une plus grande perte de chaleur au contact de l'hydrogène, dont le pouvoir refroidissant est beaucoup plus considérable que celui de l'azote[1].

Les coefficients moyens de dilatation de l'hydrogène sont, entre 0 et 100°, sous volume constant de 0, 003667, et, sous la pression constante d'une atmosphère, de 0, 003661.

La chaleur spécifique de l'hydrogène sous pression constante et rapportée à l'eau est égale à 3, 4090; le rapport des chaleurs spécifiques sous pression constante et à volume constant est représenté par le nombre 1,41.

L'hydrogène est le plus réfringent de tous les gaz. Son indice de réfraction calculé par rapport au vide, à la température zéro et sous la pression de 760 millimètres est 1, 000138. Il réfracte la lumière environ six fois et demie plus que l'air atmosphérique.

De tous les gaz connus, l'hydrogène est celui qui conduit le mieux la chaleur et l'électricité. On le démontre en faisant passer un gaz quelconque dans un tube traversé par un fil de platine qui peut être porté au rouge par un courant électrique. Le fil cesse d'être lumineux, quoique l'intensité du courant reste la même, dès que le gaz est remplacé par l'hydrogène (Graham).

Les expériences de Magnus établissent de même cette propriété de l'hydrogène. Il comparait les échauffements d'un thermomètre, placé à la partie inférieure d'un cylindre de verre, qui était successivement vide et rempli de gaz différents à diverses pressions. La partie supérieure du cylindre était chauffée par de l'eau bouillante pour pouvoir compter sur l'identité des températures et les expériences se faisaient dans un laboratoire où la température était sensiblement maintenue à 15°. Magnus a obtenu les résultats suivants : la température du thermomètre varie avec la nature des gaz. Avec l'hydrogène, la température est toujours plus élevée que dans le vide et elle s'élève d'autant plus que le gaz est plus comprimé; avec les autres gaz, on observe, au contraire, que l'échauffement est constamment moindre que dans le vide et va en décroissant quand la densité du gaz

1. Regnault et Reiset, *Annales de chimie et de physique* (3), t. XXVI, p. 496.

augmente. Ces résultats tendent à attribuer à l'hydrogène une conductibilité pour la chaleur comparable à celle des métaux [1].

L'hydrogène est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le tableau suivant donne les coefficients de solubilité de ce gaz de 5 en 5 degrés.

Températures	Coefficients de solubilité dans l'eau	Coefficients de solubilité dans l'alcool
0	0,01930	0,06925
5	0,01930	0,06853
10	0,01930	0,06786
15	0,01930	0,06725
20	0,01930	0,06668

Le spectre de l'hydrogène, dans un tube de Geissler, est caractérisé par trois raies brillantes qui occupent à peu près les positions des trois premières raies C, F, G de Fraunhofer; la première est rouge et d'un éclat éblouissant, la seconde est vert bleuâtre et encore très brillante, la troisième est violette et d'un éclat plus faible [2].

DIFFUSIBILITÉ DE L'HYDROGÈNE

L'hydrogène est de tous les gaz celui qui traverse le plus rapidement les orifices en mince paroi et les corps poreux (argile cuite, plâtre, graphite, etc.).

Les lois qui régissent les phénomènes de diffusion sont encore peu connues. Dans le cas particulier d'un orifice infiniment petit en mince paroi, les vitesses d'écoulement de deux gaz sont, sous une même pression, en raison inverse des racines carrées de leurs densités :

$$\frac{v}{v'} = \sqrt{\frac{D'}{D}}.$$

Mais cette loi cesse d'être exacte dans le cas où la diffusion s'effectue à travers des cloisons poreuses; car, si une membrane très ténue peut, à la rigueur, être considérée comme un assemblage d'orifices très petits en mince paroi, il n'en est plus de même des diaphragmes poreux d'une certaine épaisseur.

On doit nécessairement regarder ces corps comme un système de tubes capillaires ; les frottements qui se produisent le long de leurs parois ralentissent donc d'une manière variable les vitesses des différents gaz.

Les expériences suivantes, dues à MM. H. Deville et Debray, démontrent la rapidité avec laquelle l'hydrogène traverse les corps poreux.

1° Un vase poreux de pile que l'on recouvre d'une couche de collodion, si sa porosité est trop considérable, est fermé par un bouchon traversé par deux tubes A et B. L'hydrogène arrive par le tube A qui s'élève jusqu'au fond du vase, chasse l'air de l'appareil et se dégage par le tube B qui plonge dans un liquide coloré. Quand l'appareil est rempli d'hydrogène, le robinet r est fermé et l'on voit aussitôt

1. Magnus, *Pogg. Ann.*, t. CXII, p. 497.

2. Plücker, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVII, p. 497. — Leclanché, *Bulletin de la Société chim.* (1), t. V, p. 338.

le liquide monter dans le tube. C'est qu'en effet l'hydrogène traversant plus rapidement la paroi du vase que l'air extérieur, il se produit un vide partiel dans l'appareil.

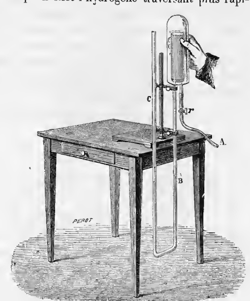


Fig. 46.

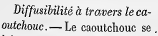
L'effet inverse peut être obtenu. Le vase poreux, contenant de l'air à la pression atmosphérique, est mis en communication avec un tube en U, B C, qui renferme de l'eau. Le robinet r étant fermé, on descend autour du vase une cloche remplie d'hydrogène. Ce gaz pénétrant dans le vase poreux plus rapidement que l'air ne s'en échappe, le niveau du liquide baisse dans le tube B et s'élève dans le tube C (M. Debray).

2° Un courant rapide d'hydrogène traverse un tube en terre, muni à son extrémité d'un tube abducteur, recourbé à angle droit, dont la branche verticale plonge dans l'eau. Si la communication entre l'appareil et la source d'hydrogène est interrompue, le liquide s'élève dans la branche verticale à $0^m,60$ ou $0^m,70$ au-dessus du niveau de la cuve et redescend ensuite avec lenteur. Ces effets s'expliquent par les différences de vitesses avec lesquelles l'hydrogène et l'air traversent successivement le tube poreux.

Avec un courant d'hydrogène très lent, on ne recueille plus que de l'air sur la cuve à eau (M. Deville).

Ces expériences démontrent la nécessité de n'employer que des tubes vernissés dans les opérations chimiques, à l'exclusion de tout tube poreux.

Fig. 47.



Diffusibilité à travers le caoutchouc. — Le caoutchouc se laisse également traverser par l'hydrogène; on sait, en effet, que des ballons gonflés

avec ce gaz, diminuent rapidement de volume. Mais la loi du passage des gaz travers le caoutchouc n'est pas la même que pour les cloisons poreuses; au lieu d'être en raison inverse des racines carrées des densités, les vitesses de diffusion des gaz semblent dépendre de leur tendance à la liquéfaction. L'azote est de tous les gaz celui qui traverse le plus lentement les membranes en caoutchouc; en représentant par 1 sa vitesse de diffusion, les vitesses des autres gaz sont données par le tableau suivant :

Azote	1
Oxyde de carbone	1,115
Air atmosphérique	1,149
Gaz des marais	2,148
Oxygène	2,556
Hydrogène	5,500
Acide carbonique	13,585

Ainsi tandis que l'hydrogène traverse une paroi poreuse près de cinq fois plus vite que l'acide carbonique, ce dernier gaz se diffuse à travers le caoutchouc presque 2,5 fois plus rapidement que l'hydrogène. Graham explique ce fait en admettant qu'il y a, entre le gaz et le caoutchouc, une sorte d'affinité analogue à celle qui existe entre un corps soluble et son dissolvant. Le gaz est absorbé et condensé par le caoutchouc, prend l'état liquide et devient, sous cette forme, accessible à la diffusion [1].

Ce phénomène peut alors être comparé à ce qui se passe dans une bulle de savon remplie d'acide carbonique; le gaz se dissout dans l'enveloppe aqueuse, se diffuse à travers celle-ci, et se répand dans l'air atmosphérique.

Diffusibilité à travers les métaux. — L'hydrogène se diffuse même à travers les parois métalliques (platine, palladium et fer) portées à une température suffisamment élevée.

A travers le platine. — M. Deville a démontré la perméabilité du platine pour l'hydrogène par une expérience analogue à celle qui a été décrite pour la diffusion à travers les tubes poreux. Le tube de platine est placé dans un fourneau à réverbère et la branche verticale du tube abducteur plonge dans le mercure. L'appareil étant rempli d'hydrogène, on arrête le dégagement du gaz. A la température ordinaire, il ne se produit aucun effet appréciable; mais, si le tube de platine est chauffé au rouge vif, le mercure monte dans la branche verticale et accuse ainsi une diminution sensible de pression dans l'intérieur de l'appareil.

L'expérience suivante, due à MM. Deville et Troost, permet encore de démontrer la diffusion de l'hydrogène à travers le platine [2].

Un tube de platine très homogène et sans soudure est introduit dans un tube de porcelaine plus large et moins long. Deux bouchons de liège ferment exactement

1. Th. Graham, *Annales de physique et de chim.* (4), t., XII, p. 497. — *Philosophical transactions*, 1866. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl. V, 1, 1867.
2. Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. LVI. p. 977.

l'espace annulaire qui est rempli de fragments de porcelaine et traversé par un courant d'hydrogène pur et sec; le tube de platine reçoit de l'air desséché. Le système, ainsi préparé, est placé dans un fourneau à réverbère.

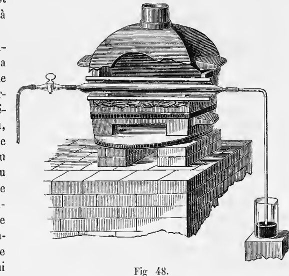


Fig 48.

A la température ordinaire, l'air recueilli à la sortie du tube de platine possède la composition normale; mais, si la température est élevée peu à peu, l'air perd de son oxygène et il se condense de l'eau dans le tube de sortie du gaz. La proportion de cette eau augmente avec la température; on voit en même temps diminuer, d'une manière sensible, le nombre des bulles d'hydrogène qui sortent par le tube abducteur, communiquant avec l'espace annulaire. A la température de 1100° (environ), le tube de platine ne fournit plus que de l'azote et de la vapeur d'eau qui est condensée à travers un tube desséchant.

Si l'appareil est refroidi, les mêmes phénomènes se reproduisent, mais en sens inverse. Pendant toute la durée de l'expérience, l'hydrogène qui sort de l'espace annulaire est entièrement absorbable par l'oxyde de cuivre. Enfin, si l'on ferme le robinet de l'appareil à hydrogène au moment où la température est très élevée, il se produit un vide à peu près complet dans l'espace annulaire par suite du passage du gaz à travers le tube de platine.

Graham a constaté aussi la perméabilité du platine pour l'hydrogène à une température élevée.

Un cylindre creux de platine (de $0^m,812$ de longueur, $1^{mm},1$ d'épaissseur, 12 millimètres de diamètre intérieur) fermé à l'une de ses extrémités est mis en communication avec une pompe de Sprengel. Ce cylindre est placé dans un tube de porcelaine dans lequel circule de l'hydrogène. Le vide étant fait à l'intérieur du réservoir de platine, la diffusion ne se produit pas à la température ordinaire car le vide se maintient. A la température du rouge blanc, l'hydrogène passe abondamment. Les autres gaz tels que l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, le gaz des marais, etc., traversent beaucoup plus difficilement les parois du tube de platine. En répétant avec ces gaz les expériences faites avec l'hydrogène, Graham a constaté que, dans les mêmes conditions, le tube de platine laissait passer 211 centimètres cubes d'hydrogène et à peine 0^{cc}., 2 des autres gaz [1].

Il résulte de ces faits que la mesure des températures élevées, au moyen de pyro-

1. Graham, *Philos. trans.*, 1866. — *Bull. de chim.* (2), t. VIII, p. 87.

mètres à air, à boule de platine, ne peut donner que des résultats erronés, car l'hydrogène, existant toujours en proportion plus ou moins considérable dans les gaz du foyer, pénètre dans l'intérieur de la boule de platine, même quand la pression intérieure est supérieure à la pression extérieure.

A travers le fer. — D'après les expériences de MM. Deville, Troost et Cailletet, le fer se comporte comme le platine à une haute température.

Un tube en acier fondu, contenant assez peu de carbone pour ne pas subir de modifications par la trempe, est étiré de façon à ce que ses parois aient une épaisseur de 3 à 4 quatre millimètres. A ses extrémités, on soude à l'argent deux tubes en cuivre de plus petit diamètre. Ce système est entouré d'un tube de porcelaine et placé dans un fourneau où la combustion peut être alimentée avec le vent d'un soufflet. Un courant d'hydrogène circule dans le tube en acier et se dégage par un tube abducteur, recourbé à angle droit, dont la branche verticale plonge dans le mercure. L'appareil étant porté au rouge vif, le courant de gaz est arrêté.

La pression diminue dans l'intérieur du tube en acier, car le mercure s'élève dans la branche verticale et monte jusqu'à une hauteur de $0^m,74$; c'est-à-dire que le vide se fait presque complètement. Les parois du fer fonctionnent donc comme une pompe parfaite qui aspirerait l'hydrogène dans le tube pour le refouler jusqu'à la surface extérieure (Deville et Troost) [1].

L'appareil, employé par M. Cailletet, se composait d'un large tube de fer aplati et fermé à ses extrémités, dont les parois avaient une épaisseur de 2 millimètres. Ce tube était entouré d'un cylindre en terre non vernie et chauffé dans un feu de charbon de bois ; au bout d'un certain temps, il reprit sa forme primitive. L'analyse démontra qu'il était alors rempli d'hydrogène [2].

L'expérience peut être modifiée. A l'une des extrémités du tube de fer on soude à l'étain un tube de cuivre de plus petit diamètre. La soudure et le tube de cuivre sont refroidis. Pendant toute la durée de la chauffe, il se dégage un courant d'hydrogène pur à l'extrémité du tube de cuivre.

Pour mesurer la pression sous laquelle l'hydrogène se condense dans l'intérieur du tube en le gonflant, on adapte à l'extrémité du tube de dégagement un manomètre à air libre. Un tube de fer dont les parois ont une épaisseur de 2 millimètres reprend sa forme primitive sous une pression de $0^m,34$ de mercure. Avec une épaisseur de parois de 24 millimètres le gonflement n'a plus lieu et l'absorption de l'hydrogène cesse au rouge blanc sous une pression de 0^m, 68 de mercure.

A froid et jusqu'à 210° l'hydrogène ne traverse pas une lame de fer dont l'épaisseur est de $\frac{1}{35}$ de millimètre.

Ces expériences de M Cailletet permettent d'expliquer la formation des bulles qui se manifestent souvent à la surface des métaux laminés ou frappés que l'on recuit à une température élevée. Ces bulles proviennent de ce que le métal présentait des soufflures qui se sont aplaties pendant le travail. Si, à cet endroit, l'épaisseur de la paroi est suffisamment mince, l'hydrogène, qui se trouve toujours dans les gaz

1. Deville, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 102.
2. Cailletet, *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 1057.

du foyer où le métal est recuit, pénètre à travers cette paroi dans la cavité et la gonfle en produisant une bulle à la surface.

Remarque. — La diffusion de l'hydrogène à travers les parois métalliques peut être comparée à la diffusion par dissolution dont nous avons parlé à propos du passage du gaz à travers le caoutchouc. Le palladium, le platine et le fer absorbent, en effet, des quantités considérables d'hydr ogène Graham admet que ce gaz, ainsi absorbé et condensé, prend l'état liquide et peut alors se diffuser à travers son dissolvant.

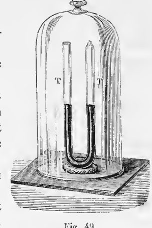


Fig. 49.

L'expérience suivante, due à M. Deville, permet de se rendre compte du phénomène.

Un tube en U, fermé à l'une de ses extrémités, est à moitié rempli d'eau colorée dont le niveau s'élève à la même hauteur dans les deux branches. Ce tube est placé sous une cloche reposant sur une plaque de verre dépoli.

En faisant passer dans l'appareil un courant continu de gaz ammoniac, celui-ci se dissout dans l'eau du tube, s'y propage par diffusion et sature entièrement le liquide. L'ammoniaque se répand dans la branche fermée et augmente la tension de l'air qui y est contenu. Dans cette expérience le gaz ammoniac se comporte donc comme l'hydrogène qui circule autour d'un tube de platine ou d'acier.

Si, au contraire, la branche fermée du tube et la cloche sont remplies de gaz ammoniac ; sous l'influence d'un courant d'air, le gaz ammoniac est expulsé de la cloche, quitte le liquide et le vide se fait dans la branche fermée. Ce phénomène est assimilable à la diffusion de l'hydrogène renfermé dans un tube métallique[1].

OCCLUSION DE L'HYDROGÈNE PAR LES MÉTAUX.

Graham a donné le nom d'occlusion à la propriété que possèdent les métaux d'absorber, de condenser les gaz à divers degrés et de les retenir même dans le vide.

Pour déterminer la quantité de gaz occlus par un métal, Graham le chauffait dans un tube de porcelaine vernissée qui pouvait être mis en communication avec une pompe de Sprengel. Le tube était maintenu au rouge vif pendant un certain temps dans un courant d'hydrogène, puis abandonné au refroidissement dans le même gaz. Le refroidissement étant complet, l'hydrogène, qui remplissait le tube, était mis en communication avec la machine pneumatique. Le vide était d'abord fait à froid puis en élevant progressivement la température ; on recueillait et on mesurait le volume du gaz qui était expulsé par la pompe.

1. Deville, *Comptes rendus*, t. XC, p. 18.

Le tableau suivant donne d'après Graham, les volumes d'hydrogène absorbé pour un volume de métal [1] :

Antimoine	0
Argent vierge en fils	0,211
Argent en poudre	0,907 à 0,958
Cuivre en fils	0,306
Cuivre poreux	0,6
Fils de fer	0,46
Or	0,48
Platine fondu	0,207
Mousse de platine	1,48
Vieux platine forgé	3,83 à 5,5
Platine en lames à 100°	0,76
Platine en lames à 230°	1,45
Palladium forgé mais non fondu à 19°	376
Palladium forgé mais non fondu entre 90° et 97°	643,3
Palladium forgé mais non fondu à 245°	526
Éponge de palladium à 200°	686
Palladium en lames fondu	68
Palladium en poudre spongieuse	655

D'après les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, le fer, le nickel, le cobalt et le manganèse absorbent aussi l'hydrogène en proportion sensible. La facilité avec laquelle ces corps absorbent ce gaz dépend de leur état physique; on obtient des résultats différents en faisant agir l'hydrogène sur ces métaux pris sous forme de lingots, de lames minces ou à l'état pulvérulent.

L'aluminium et le magnésium possèdent aussi la propriété d'occlure l'hydrogène à la température ordinaire et de le retenir dans le vide à une température élevée. La séparation du métal et de l'hydrogène ne s'effectue qu'au rouge blanc; M. Dumas a constaté que 200 gr. d'aluminium fournissent, à la température de 17° et sous la pression de 755^{mm}, $89^{cc},5$ de gaz renfermant 88^{cc} d'hydrogène; 40 gr. de magnésium ont donné, dans les mêmes conditions, $31^{cc},5$ de gaz qui contenait $28^{cc}.1$ d'hydrogène.

L'aluminium qu'on emploie dans la construction des appareils délicats destinés à l'étude des gaz amenés à des pressions extraordinairement faibles pourrait donc fournir de l'hydrogène dans le cas où ce gaz n'aurait pas été expulsé en chauffant le métal dans le vide à une température élevée [2].

D'après les recherches de MM. Troost et Hautefeuille, l'hydrogène se dissout en proportion sensible dans la fonte, l'acier et le fer portés à une température élevée.

La fonte, surtout celle qui renferme du manganèse, portée à une haute température dans une nacelle de charbon, éprouve, dans le gaz hydrogène, une fusion tranquille; mais si, après l'avoir laissée longtemps dans cette atmosphère, on diminue rapidement la pression de l'hydrogène, le dégagement du gaz absorbé se manifeste par de nombreuses projections de globules métalliques et de paillettes de graphite. La température étant abaissée en même temps, la solidification se produit pendant le dégagement gazeux et le lingot devient rugueux par suite d'un véritable rochage.

Le phosphore et le silicium exercent de l'influence sur la solubilité de l'hydrogène dans la fonte; il suffit, pour s'en rendre compte, de faire quelques expériences comparatives. Pour déterminer avec la fonte phosphorée un dégagement sensible de gaz par diminution de pression, on doit laisser le corps beaucoup plus longtemps

1. Th. Graham, *Philosophical transactions*, 1866. — *Annalen der chemie und pharmacie*, suppl. V, 1. 1867.
2. Dumas, *Comptes rendus*, 1880.

que la fonte ordinaire dans une atmosphère d'hydrogène. Quant à la fonte très riche en silicium, elle dissout si peu d'hydrogène qu'il est nécessaire de faire le vide complètement pendant la solidification du métal pour constater l'existence d'un rochage qui est extrêmement faible.

La fonte et l'acier, chauffés à 800° environ dans une atmosphère d'hydrogène, absorbent ce gaz en proportion assez notable. Ainsi un cylindre de fonte de bois du poids de 500 grammes, chauffé dans ces conditions, abandonne dans le vide et à la température de 800°, 46^{cc},6 de gaz renfermant 94,42 pour 100 d'hydrogène; avec l'acier on a obtenu 7^{cc},8 de gaz contenant 82,05 pour 100 d'hydrogène.

Les fontes, après leur solidification, retiennent toujours des gaz qu'on peut extraire en chauffant à une température qui ne doit pas dépasser 800°; au-dessus de cette température, il se produit des réactions entre les éléments en présence.

L'hydrogène est en proportion beaucoup plus considérable que l'oxyde de carbone dans la fonte ordinaire et y est retenu plus énergiquement que ce dernier gaz. Les fontes manganésifères retiennent plus d'hydrogène que les fontes ordinaires. Ainsi 500 grammes de fonte ordinaire et de fonte manganésifère (Spiegeleisen), chauffés dans le vide à 800°, ont fourni les résultats suivants.

	Fonte au bois	Spiegeleisen
Acide carbonique.	0^{cc},6	0,0
Oxyde de carbone.	2,8	0,0
Hydrogène	12,3	27,3
Azote.	1,0	2,5
	16^{cc},7	29^{cc},8

L'acier dissout notablement moins de gaz que la fonte; l'hydrogène s'y rencontre encore en quantité plus considérable que l'oxyde de carbone. Le fer doux, au contraire, absorbe plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène et l'oxyde de carbone est celui de ces deux gaz qui est retenu le plus énergiquement [1].

Palladium hydrogéné. — Le palladium est de tous les métaux celui qui possède, au plus haut degré, la propriété d'absorber l'hydrogène. On a déjà vu précédemment quelques-uns des résultats obtenus par Graham à qui l'on doit des remarques très importantes sur ce sujet [2].

L'absorption la plus considérable d'hydrogène qu'il ait observée a été obtenue avec le palladium précipité par voie galvanique d'une solution de son chlorure à 1,6 pour 100 ; l'électrode négative était formée par un fil de platine. Le palladium, ainsi préparé, ne renfermait pas d'hydrogène occlus. Après avoir été chauffé à 100° et refroidi lentement dans une atmosphère d'hydrogène, il a absorbé 982^{v}, 14 de ce gaz. Le palladium, ainsi chargé, laisse échapper dans le vide, mais avec une lenteur extrême, quelques traces d'hydrogène à la température ordinaire; sa composition est représentée en poids par les nombres suivants :

1. Troost et Hautefeuille, *Annales de physique et de chimie* (5), t. VII, p. 155. — *Compte rendus*, t. LXXVI, p. 565.

2. Graham, *Philosophical transactions*, 1866.

Palladium	1,0020.	99,277
Hydrogène	0,0073.	0,723
		100

Graham a indiqué une autre méthode permettant de charger le palladium d'hydrogène, à la température ordinaire Elle consiste à employer le palladium, soit en fils, soit en lames, comme électrode négative dans l'électrolyse de l'eau acidulée. Tandis que l'oxygène se dégage vivement au pôle positif, l'effervescence, au pôle négatif, est entièrement suspendue pendant quelques secondes à cause de l'occlusion de l'hydrogène.

Une lame de palladium s'est ainsi chargée de 200^v,4 d'hydrogène (cette même lame, chauffée puis refroidie dans une atmosphère de ce gaz, n'en avait absorbé que 90 volumes). Dans les mêmes conditions, un fil de palladium a condensé 936 fois son volume d'hydrogène. La quantité de gaz absorbé se détermine comme il a été indiqué précédemment.

On peut encore extraire le gaz occlus par le métal en transportant au pôle positif la lame chargée d'hydrogène; le dégagement du gaz absorbé s'effectue avec rapidité.

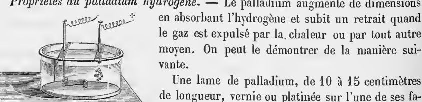
Le fer et le platine, employés comme électrode négative dans l'électrolyse de l'eau acidulée, absorbent aussi l'hydrogène, mais en quantité beaucoup moins considérable que le palladium. Un tube formé de vieux platine ne condenserait que 2^v,17 d'hydrogène (Graham). Le fer exerce une action encore moins énergique.

D'après Graham, l'hydrogène condensé par les métaux cesserait d'être un gaz. Sa volatilité est, en effet, entièrement supprimée et il peut exister en quantité considérable dans un métal sans manifester de tension sensible à basse température.

Ainsi une plaque de palladium, chargée d'hydrogène par l'action de la pile, a été enfermée pendant deux mois dans un tube vide d'air. La pointe du tube ayant été brisée sous le mercure, on a constaté qu'il ne s'était vaporisé aucune trace d'hydrogène. Le métal renfermait cependant ce gaz en proportion considérable car, à 100° et au-dessus, il en a laissé dégager 333 volumes.

Le même résultat a été obtenu avec un cylindre creux de palladium de 115 millimètres de long, 12 millimètres de diamètre et 1 millimètre d'épaisseur. Le vide étant fait dans l'intérieur de l'appareil au moyen de la pompe de Sprengel, aucune trace d'hydrogène n'a pénétré dans la cavité libre, bien que ce gaz fût absorbé en quantité notable par la surface extérieure du cylindre et que toute la masse en fût imprégnée.

Propriétés du palladium hydrogéné. — Le palladium augmente de dimensions en absorbant l'hydrogène et subit un retrait quand le gaz est expulsé par la chaleur ou par tout autre moyen. On peut le démontrer de la manière suivante.


Fig. 50.

Une lame de palladium, de 10 à 15 centimètres de longueur, vernie ou platinée sur l'une de ses faces, est fixée horizontalement par une de ses extrémités à un axe vertical et plongée dans un bain d'acide sulfurique étendu. Cette lame communique avec le pôle négatif d'une pile, l'électrode positive étant formée par une plaque de

platine. Dès que le courant est fermé, la lame se roule en spirale autour de l'axe vertical; ce phénomène est dû à la dilatation qu'éprouve le palladium sur l'une de ses faces seulement par suite de l'hydrogène qui est absorbé.

En renversant le courant, la spirale se déroule de nouveau et peut même s'infléchir en sens inverse par suite de la contraction éprouvée par la face qui avait été chargée d'hydrogène. On peut encore obtenir ce résultat en chauffant la lame de palladium.

Quand le palladium est allié avec un autre métal, l'alliage se dilate encore par l'absorption de l'hydrogène, mais reprend ses dimensions primitives après le départ du gaz.

Le palladium hydrogéné offre les propriétés générales des alliages; il est métallique, blanc, doué d'une certaine ténacité et de la conductibilité électrique des métaux. La ténacité du palladium étant 10°, celle du palladium hydrogéné est de 81,29. La conductibilité du cuivre étant représentée par 100, celle du palladium est de 8,10 et celle du palladium hydrogéné de 5,9.

D'après Graham, le palladium hydrogéné serait plus magnétique que le palladium; il faudrait donc en conclure que l'*hydrogénium* (c'est le nom que Graham donne à l'hydrogène occlus par le palladium) prend place parmi les corps magnétiques, l'hydrogène gazeux ne jouit pas de cette propriété. Il résulte d'expériences plus récentes que le palladium hydrogéné est, au contraire, moins magnétique que le palladium; M. Blondlot attribue les résultats obtenus par Graham aux impuretés de l'acide servant à aciduler l'eau qui était employée à charger le palladium par voie d'électrolyse [1].

L'hydrogénium possède des propriétés plus actives que l'hydrogène libre. Ainsi l'hydrogénium s'unit au chlore et à l'iode, même dans l'obscurité, en donnant naissance aux acides chlorhydrique et iodhydrique; il réduit le bichlorure de mercure en protochlorure, les sels de peroxyde de fer en sels de protoxyde et transforme le prussiate rouge de potasse en prussiate jaune (Graham). M. Kolbe a montré en outre qu'en faisant passer des vapeurs de chlorure de benzoïle, mélangées d'hydrogène, sur du noir de palladium chauffé, il se produit de l'aldéhyde benzoïque. Dans les mêmes conditions, la nitrobenzine se transforme en aniline.

M. Lisenko utilise la propriété que possède le palladium hydrogéné de réduire en sels ferriques les sels ferreux pour déterminer la quantité de gaz occlus par le métal. Il traite, pendant un certain temps, le palladium chargé d'hydrogène par une solution bouillante de sulfate ferrique et détermine par le permanganate de potasse la proportion de sulfate ferreux produit.

L'absorption de l'hydrogène par le palladium a d'abord été présentée par Graham comme un phénomène se rapprochant de la dissolution et pour lequel il a créé le nom d'occlusion. Il a admis ensuite qu'il y avait combinaison, à équivalents égaux, de l'hydrogène avec le palladium et que l'hydrogène existait dans le métal, dans un état particulier, qu'il désignait sous le nom d'hydrogénium.

Mais la formule Pa H, qu'il attribuait à cette combinaison, supposait une quantité d'hydrogène supérieure à celle qui était réellement absorbée.

D'après MM. Troost et Hautefeuille, l'hydrogène formerait effectivement avec le

1. Blondlot, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 68.

palladium une combinaison définie mais dont la formule serait Pa^2H et non Pa H. Cet hydrure de palladium (Pa^2H) pourrait dissoudre du gaz hydrogène en proportion variable avec son état physique.

Dans leurs expériences, le palladium, saturé d'hydrogène au pôle négatif d'une pile était introduit dans un tube de verre, communiquant, d'une part, avec un manomètre, d'autre part, avec une pompe de Sprengel qui permettait de faire le vide au début et d'expulser ensuite des volumes déterminés de gaz [1].

L'étude des tensions que possède le gaz hydrogène aux différentes températures permet de reconnaître si l'hydrogène se dissout simplement dans le palladium ou s'il forme véritablement une combinaison avec ce métal. On sait, en effet, que les composés, formés directement par la combinaison d'un corps fixe avec un gaz, éprouvent, sous l'influence de la chaleur, une décomposition partielle, mesurée pour chaque température par une tension invariable et indépendante de la quantité du produit non décomposé; c'est la tension de dissociation de la combinaison chimique. Au contraire, les corps qui ont dissous des gaz comme l'eau chargée d'acide carbonique, etc., émettent des gaz qui, pour une même température, ont des tensions variables avec l'état de saturation de la matière.

MM. Troost et Hautefeuille, opérant dans le voisinage de 100° et enlevant successivement du gaz au moyen de la pompe, ont obtenu les résultats suivants :

1° La pression de l'hydrogène décroît rapidement, à chaque soustraction de gaz, tant que le volume d'hydrogène absorbé est supérieur à 600 fois le volume du palladium ; ce phénomène présente donc les caractères d'une dissolution.

2° La pression devient constante dès que la quantité d'hydrogène condensé est égale à 600 fois le volume du palladium ; ce volume de gaz correspond à 1\2 équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de palladium. A partir de ce moment, le palladium hydrogéné se comporte comme une combinaison définie.

Le tableau suivant fournit les tensions de dissociation du composé Pa^2H entre 20° et 180°.

Températures	Tensions de dissociation du composé Pa^2H	Températures	Tensions de dissociation du composé Pa^2H
20°	10mm	100°	252mm
30	16	110	336
40	25	120	467
50	36	130	624
60	50	140	812
70	65	150	1104
80	106	160	1475
90	160	170	1840

La tension de dissociation du composé Pa^2H étant égale à la pression atmosphérique entre 130° et 140°, ce composé ne peut donc s'obtenir à une température supérieure à 130°, à moins d'employer de l'hydrogène comprimé. La température la plus favorable à la préparation est 100° environ, parce que la tension de dissociation est alors inférieure au tiers de la pression atmosphérique.

1. Troost et Hautefeuille, *Annales de chimie et de physique* (5), t. II, p. 273.

Cette combinaison Pa^2H, étant formée, peut dissoudre du gaz hydrogène en quantité variable avec la pression et l'état physique du métal. Le palladium forgé, fondu et à l'état de mousse ne donne pas en effet la même tension pour une température donnée, tant qu'il contient plus de 600 volumes de gaz; mais à partir de ce moment, la tension de dissociation est la même pour le palladium, pris dans ses différents états.

Potassium et sodium hydrogénés. — Le potassium et le sodium se comportent comme le palladium en présence de l'hydrogène. Ils absorbent ce gaz en formant des composés définis (K^2H, Na^2H) qui présentent avec le palladium (Pa^2H) un ensemble de caractères communs.

Leur mode de préparation est le même; ils se forment par l'union directe des éléments qui les constituent. La combinaison de l'hydrogène avec le palladium se fait facilement à 100°; celle de ce gaz avec le potassium exige une température supérieure à 200°; enfin il faut une température encore plus élevée pour déterminer la combinaison avec le sodium.

Si l'on fait agir le gaz hydrogène sur ces composés, on constate que l'absorption est très faible avec le sodium hydrogéné, plus grande avec le potassium hydrogéné et considérable avec la combinaison du palladium avec l'hydrogène.

Ces composés ont l'aspect métallique; le potassium hydrogéné rappelle l'amalgame d'argent; mais il est très altérable, car il s'enflamme immédiatement au contact de l'air; le sodium hydrogéné est beaucoup plus stable.

Le tableau suivant donne les tensions de dissociation du potassium et du sodium entre 330° et 440°.

Températures	Tensions de dissociation du potassium hydrogéné	Tensions de dissociation du sodium hydrogéné
330°	45mm	28mm
340	58	40
350	72	57
360	98	75
370	122	100
380	200	150
390	363	284
400	548	447
410	736	598
420	916	752
430	1100	910

Le lithium, chauffé à 500° dans l'hydrogène, se charge de dix-sept fois son volume de gaz; dans les mêmes conditions, le thallium n'en absorbe que trois fois son volume[1].

M. Moutier, s'appuyant sur les nombres donnés par MM. Troost et Hautefeuille pour les tensions de dissociation des alliages à diverses températures, a déterminé, d'après une formule de thermodynamique, la chaleur dégagée par la

1. Troost et Hautefeuille, *Annales de physique et de chimie* (5), t. II, p. 273.

combinaison de l'hydrogène avec les métaux palladium, potassium et sodium. Pour le palladium, elle croît avec la température; elle est de 4147 calories à 20°, M. Favre a obtenu, au moyen de son calorimètre, le nombre 4154. Entre 330 et 340°, la chaleur, dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec le potassium et le sodium, croît d'abord avec la température et diminue ensuite. A 30°, elle est évaluée, d'après le calcul, pour le potassium à 9300 calories et pour le sodium à 13 000 calories.

Densité de l'hydrogénium. — En admettant, d'après Graham, que la combinaison de l'hydrogène avec les métaux s'effectue sans contraction sensible, comme cela se produit pour la plupart des alliages, le calcul de la densité de l'hydrogénium se ramène a une simple règle d'alliage

La densité du palladium fondu étant égale à 12 et celle du palladium hydrogéné (Pa^2H) à 11, 06, il en résulte que la densité de l'hydrogénium est de 0, 62.

La densité du sodium hydrogéné (Na^2H) étant de 0, 59, celle du sodium employé 0, 97, on en déduit pour celle de l'hydrogénium le nombre 0, 63 qui est très voisin du précédent et diffère beaucoup de celui que Graham avait obtenu par des méthodes détournées (0, 733).

D'après M. Dewar, la densité de l'hydrogénium serait comprise entre les nombres 0, 608 et 0, 638 [1].

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'hydrogène libre n'a, dans les conditions ordinaires, que des affinités peu énergiques. Il ne se combine pas à froid avec l'oxygène quelle que soit la durée du contact; la réaction doit être provoquée par un travail préliminaire tel que l'échauf-

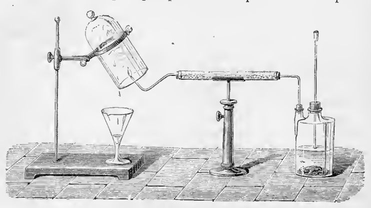


Fig. 51.

fement en masse des deux gaz mélangés (500° environ), le contact d'une partie du mélange avec un corps en ignition, ou bien une étincelle électrique, l'action de la mousse de platine, etc. Cette combinaison se fait dans le rapport de deux volumes

1. M. Dewar, *Transactions de la Société d'Édimbourg*, 1873.

d'hydrogène pour un volume d'oxygène, le produit de la combustion est de l'eau. Pour le constater, on recouvre d'une cloche bien sèche la flamme que donne l'hydrogène en brûlant dans l'air; la paroi intérieure de la cloche se recouvre bientôt d'humidité. Avec le noir de platine, la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène se fait presque instantanément. On fait descendre une éprouvette renfermant deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène sur du noir de platine déposé sur une mèche d'amiante qui est fixée à l'extrémité d'une tige métallique. Le noir de platine devient incandescent et les deux gaz se combinent bientôt avec détonation.

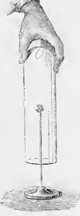


Fig. 52.

Le noir de platine, offrant une très grande surface de contact, condense les gaz et spécialement l'hydrogène avec lequel il contracte peut-être une combinaison définie. De là résulte une certaine élévation de température capable de déterminer d'abord la réunion des parties d'hydrogène et d'oxygène qui se trouvent en contact avec le métal et par suite, de proche en proche, la combinaison des particules plus éloignées.

Briquet à hydrogène. — Cette propriété de la mousse de platine d'enflammer l'hydrogène a été utilisée dans le briquet à hydrogène, dont l'invention est due à Gay-Lussac.

Dans cet appareil, l'hydrogène se produit par la réaction du zinc sur l'acide sulfurique étendu; le gaz peut sortir par un robinet et traverser une petite grille de cuivre G contenant la mousse de platine qui détermine l'inflammation de l'hydrogène.

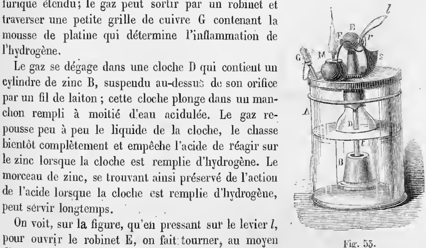


Fig. 53.

Le gaz se dégage dans une cloche D qui contient un cylindre de zinc B, suspendu au-dessus de son orifice par un fil de laiton ; cette cloche plonge dans un manchon rempli à moitié d'eau acidulée. Le gaz repousse peu à peu le liquide de la cloche, le chasse bientôt complètement et empêche l'acide de réagir sur le zinc lorsque la cloche est remplie d'hydrogène. Le morceau de zinc, se trouvant ainsi préservé de l'action de l'acide lorsque la cloche est remplie d'hydrogène, peut servir longtemps.

On voit, sur la figure, qu'en pressant sur le levier l, pour ouvrir le robinet E, on fait tourner, au moyen d'un engrenage, un plateau qui porte une petite lampe à alcool M, laquelle vient s'allumer à la flamme de l'hydrogène entre F et G.

Flamme de l'hydrogène. — La combustion de l'hydrogène dans l'air est accompagnée d'une flamme très pâle, quoique très chaude, parce qu'elle ne contient pas de particules solides en suspension. Cette flamme devient lumineuse quand le gaz est mélangé à une vapeur riche en carbone, par exemple celle de la benzine ou

de l'essence de térébenthine. L'éclat est alors dû aux particules de charbon que la flamme contient dans son intérieur et qui sont portées à l'incandescence par la chaleur que dégage l'hydrogène en brûlant. Le platine et certains corps solides, qui deviennent incandescents à la haute température produite par la combustion de l'hydrogène, donnent de même un éclat très intense à la flamme de ce gaz.

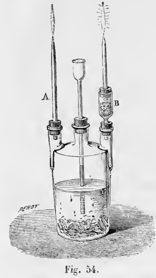
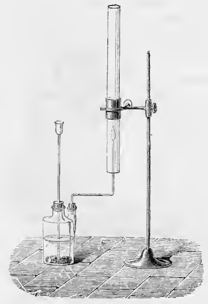


Fig. 54.

MM. Kirchhoff et Bunsen expliquent de la manière suivante les différences d'éclat que présentent la flamme de l'hydrogène pur et celle qui contient des matières solides en suspension. Les gaz absorbent peu la lumière à toutes les températures; ils sont peu éclairants parce que le pouvoir émissif des corps pour la lumière est proportionnel à leur pouvoir absorbant. Un corps opaque qui absorbe facilement la lumière doit donc, à une même température, en émettre beaucoup plus que les gaz et par suite devenir plus brillant.

La flamme de l'hydrogène qui est très pâle quand la combustion s'effectue sous la pression ordinaire prend, d'après M. Frankland, un éclat très vif lorsque ce gaz brûle sous une forte pression [1].


Fig. 55.

Harmonica chimique. — Si l'on enflamme l'hydrogène qui se dégage à l'extrémité effilée d'un tube de verre droit, adapté sur un appareil producteur de ce gaz, et si on entoure la flamme d'un tube de verre que l'on abaisse peu à peu, on la voit d'abord se rétrécir sans augmenter beaucoup de longueur, puis on entend un son agréable ou déchirant suivant la position de la flamme dans l'intérieur du tube. L'appareil, employé pour cette expérience, porte le nom *d'harmonica chimique*.

M. Schœtter explique le phénomène de la manière suivante :

Quand on observe dans l'obscurité un jet de gaz enflammé qui donne lieu au phénomène de l'harmonica chimique, on aperçoit, indépendamment de la flamme extérieure, allongée et jaune de l'hydro-

1. M. Frankland, *Philosophical transactions*, t. CLI, p. 629. — *Annales de chimie et de physique* (4), t. XVI, p. 105.

gène qui brûle, une autre flamme bleue qui semble entrer par la pointe dans le tube de dégagement lui-même. Ces deux flammes ont pour base commune l'orifice du tube effilé; elles ne brûlent pas simultanément, mais elles se succèdent à des intervalles très courts. Il en résulte des intermittences qui sont tellement rapprochées, qu'elles sont insaisissables pour l'observateur en raison de la persistance des impressions sur la rétine. Ces intermittences sont la cause du son.

Voici les conditions qui les déterminent. Le courant d'air qui monte dans le tube extérieur allonge et entraîne la flamme extérieure et détermine, par cela même, un écoulement plus rapide du gaz. Il en résulte une diminution de tension dans le flacon de dégagement, et par suite rentrée de l'air par l'orifice du tube effilé et apparition de la flamme intérieure. Mais celle-ci ne tarde pas à opérer elle-même une sorte de succion ou d'appel qui, en accélérant l'écoulement du gaz, détermine la sortie de la flamme intérieure balayée hors du tube par le gaz qui arrive derrière elle. Le même jeu se répétant, cette flamme intérieure est formée sans cesse, et sans cesse entraînée hors du tube. Il en résulte des oscillations de la colonne d'air, oscillations qui produisent le son.

Toutes les circonstances qui empêchent la formation de la flamme intérieure s'opposent aussi à la production du son. Si la combustion de l'hydrogène sulfuré ne donne pas lieu au phénomène de l'harmonica chimique, c'est que l'acide sulfureux qui se forme empêche la rentrée de l'air dans le tube effilé et par conséquent la formation de la flamme intérieure.

Si le nombre des oscillations qui ont lieu dans une seconde se rapproche de celui des vibrations que la colonne d'air, dans le tube de verre, doit exécuter pour produire le son fondamental, ce son se fera entendre, et il passera même à l'octave immédiatement supérieure, si le nombre des oscillations dans une seconde devient double.

Lorsqu'on produit un son d'un ton égal à celui que donne l'harmonica, ou plus élevé d'une octave, la flamme s'agite fortement, et quelquefois elle s'éteint (Schaffgostsch).

Température de combustion de l'hydrogène. — MM. Deville et Debray ont évalué approximativement à 2500° la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène. A cet effet, ils déterminaient la quantité de chaleur absorbée par une masse considérable de platine, maintenue longtemps en fusion dans la flamme du chalumeau à gaz oxhydrique. Cette fusion s'opérait dans un four à réverbère en chaux; la conductibilité de cette substance étant très faible, on peut admettre qu'au bout d'un certain temps le métal incandescent a pris la température de la flamme. Le platine fondu est ensuite projeté dans de l'eau; la mesure de l'élévation de température que prend la masse liquide permet de calculer approximativement la température initiale du métal.

La quantité de chaleur, absorbée par l'unité de poids du platine fondu et amené à la température de la flamme, dépend de la chaleur spécifique du platine à l'état solide et à l'état liquide, de la température et de la chaleur latente de fusion du métal. La chaleur latente est calculée d'après une formule empirique due à M. Person. Ces expériences, accompagnées d'explosions terribles, n'ont pas été suivies d'assez près pour être bien décisives [1].

1. H. Deville, *Leçons de chimie et de physique*, 1861.

M. Bunsen est arrivé, par une méthode toute différente, à un résultat asssez voisin du précédent (2833° à 2854°), en étudiant les pressions qui se produisent dans un eudiomètre fermé au moment de l'explosion du mélange [1]. On trouvera dans le premier volume de cet ouvrage tous les détails que comporte cette question intéressante.

Quantités de chaleur dégagées dans la combustion de l'hydrogène. — On sait que 8 grammes d'oxygène se combinent avec 1 gramme d'hydrogène pour former 9 grammes d'eau. A la température ordinaire la chaleur dégagée est représentée par 34,5 calories; mais cette quantité de chaleur n'exprime pas uniquement le travail chimique, elle représente encore des travaux physiques. En effet, après la combinaison, les corps ont changé d'état : l'hydrogène et l'oxygène étaient gazeux, l'eau est liquide. La chaleur dégagée comprend donc le travail correspondant à la vaporisation de l'eau. Si l'on défalque la chaleur dégagée par la transformation physique de la vapeur d'eau en liquide, la chaleur développée par la transformation de l'eau gazeuse se réduit à 29 cal. 05 à zéro et sous la pression de 5 millimètres.

Mais cette quantité de chaleur varie avec la température, quoique plus faiblement. A 100°, sous la pression atmosphérique, elle est de 29 cal. 3; à 200°, et sous la même pression, elle est égale à 29 cal. 4. Ces variations sont dues principalement au travail physique de la pression extérieure qui n'est pas la même sur la vapeur d'eau et sur les gaz composants (oxygène et hydrogène) à cause du changement survenu dans les gaz combinés ; on sait, en effet, que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène forment deux volumes de vapeur d'eau.

Enfin, si la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène s'effectuait à zéro, la chaleur dégagée s'élèverait à 35,2 calories parce qu'elle serait augmentée à cause du travail physique qui correspond à la solidification de l'eau [1].

Le tableau suivant fournit, d'après M. Berthelot, les variations que subit la chaleur dégagée par la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène suivant la température à laquelle s'effectue la réaction.

Quantité de chaleur dégagée par la formation d'un double équivalent d'eau H^2O^2 18 grammes.

		A la température de				
		— 80°	0°	+ 100°	200°	
Eau solide		70,280	70,400	»	»	Croît régulièrement avec l'élévation de température.
Eau liquide		»	69,000	68,200	67,400	Décroît régulièrement avec l'élévation de température.
Eau gazeuse	Vapeur saturée (pression variable).		58,100 [3]	58,600 [4]	58,960 [5]	Croît régulièrement avec l'élévation de température.
	Pression atmosphérique.		»	58,60	58,760	

1. R. Bunsen, *Annales de Poggendorf*, t. CXXXI, p. 161.
2. M. Berthelot, *Principes de thermochimie.*
3. Pression, 5 millimètres environ.
4. Pression, 760 millimètres.
5. Pression, $760^{mm} \times 15,5$.

La chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène augmente donc avec l'élévation de température, pour l'eau solide et pour l'eau gazeuse, tandis qu'elle décroît pour l'eau liquide [1].

Hydrogène et métalloïdes. — L'hydrogène libre, mis en présence des métalloïdes, ne se combine pas directement avec eux, à la température ordinaire, quelle que soit la durée du contact ; la réaction doit être provoquée, suivant les cas, par la chaleur, la lumière ou l'électricité (on a déjà vu que ces observations s'appliquent à la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène). Ainsi l'hydrogène s'unit au chlore sous l'influence de la lumière, au brome, à l'iode, au soufre, au sélénium, sous l'action de températures plus ou moins élevées (400° au moins, température à laquelle l'hydrogène devient actif). En produisant l'arc voltaïque, entre deux pointes de charbon pur, dans une atmosphère d'hydrogène, M. Berthelot a pu déterminer la combinaison du carbone et de l'hydrogène ; il se produit alors un carbure gazeux, l'acétylène, dont la composition est représentée par C^4H^2. Sous l'influence de l'étincelle ou mieux de l'effluve électrique, il se forme de petites quantités d'ammoniaque dans un mélange d'azote et d'hydrogène, le poids du composé formé ne surpasse jamais quelques centièmes des masses réagissantes. Les combinaisons de l'hydrogène avec les autres métalloïdes ne sont réalisées qu'indirectement.

D'après M. Thomsen, l'affinité des métalloïdes pour l'hydrogène, mesurée par la chaleur de formation des composés hydrogénés, diminue dans chaque famille, quand le poids atomique augmente. Les métalloïdes dont le poids atomique est très élevé, comme l'iode et le sélénium, absorbent même de la chaleur en donnant naissance à de l'acide iodhydrique et à de l'hydrogène sélénié [2].

Le tableau suivant, emprunté à l'*Essai de mécanique chimique* de M. Berthelot, donne les chaleurs dégagées par la combinaison de l'hydrogène avec les métalloïdes, les composants et les composés étant pris dans leur état actuel à 15°.

Noms.	Composants.	Composés.	Équivalents du composé.	Chaleur dégagée. État gazeux.	État liquid	État solide.	État dissous.
Acide chlorhydrique.	$H + Cl$	HCl	36.5	+22			+39,5
Acide bromhydrique.	$H + Br$	HOr	81	+ 9.5			+29,5
Acide iodhydrique.	$H + I$	II	128	+ 6,2			+13,2
Eau	$H + O$	HO	9	+29,1	+34,5	+35,2	+34,5
Bioxyde d'hydrogène.	$H + O^2$	HO^2	17	»			+23,5
Acide sulfhydrique	$H + S$	HS	17	+ 2,3			+ 4,6
Acide sélénhydrique.	$H + Se$	HSe	40,5	— 2,7			+33,5
Ammoniaque	$H^3 + Az$	AzH^3	17	+26,7			+23,7
Oxyammoniaque.	$Az + H^3 + O^2$	AzH^{32}	33	»			
Hydrogène phosphoré gazeux	$H^3 + Ph$	PhH^3	34	+36,6			
Hydrogène phosphoré solide	$H + Ph^2$	Ph^2H	63	»		+66,7	
Hydrogène arsénié gazeux.	$H^3 + As$	$AzHI$	78	—11,7			
Acétylène.	$C + H$	C^2H	13	—52			
Éthylène	$C^2 + H^2$	C^2H^2	14	— 4			
Formène	$C^2 + H^4$	C^2H^4	16	+22			
Hydrogène silicié	$Si + H^4$	SiH^4	32	+33,2			

1. M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. I, p. 104.
2. M. Thomsen, *Deutsche chemische Gesellschafft*, t. V, p. 769, 1872, n° 15.

Déplacement des métaux par l'hydrogène dans les combinaisons binaires. — L'hydrogène libre déplace un certain nombre de métaux de leurs combinaisons binaires avec l'oxygène, le soufre, le chlore et les autres éléments halogènes. Ces réactions ne s'effectuent qu'à l'aide du travail préliminaire dû à l'échauffement. Ainsi les oxydes de cuivre, de fer, etc., chauffés dans une atmosphère d'hydrogène sont réduits à l'état métallique et fournissent, en général, des métaux très purs.

Quand le courant de gaz est rapide, la réduction de l'oxyde de cuivre se fait avec dégagement de chaleur et de lumière, parce que la combustion de l'hydrogène dégage une quantité de chaleur bien supérieure à celle du cuivre. Avec l'oxyde de fer, au contraire, la réaction s'effectue sans incandescence, les quantités de chaleur dégagée par l'oxydation du fer et de l'hydrogène étant à peu près les mêmes.

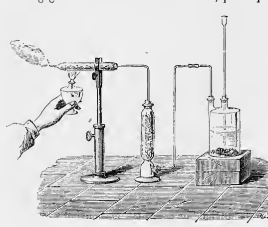


Fig. 56.

Le chlorure d'argent, le sulfure de mercure, etc., chauffés dans un courant d'hydrogène, sont de même réduits par ce gaz et ramenés à l'état métallique.

Mais dans un grand nombre de cas la réaction de l'hydrogène sur les oxydes, sulfures et chlorures comporte aussi son inverse. Ainsi un courant d'hydrogène réduit l'oxyde de fer et un courant de vapeur d'eau transforme le fer en oxyde. Berthollet attribuait ce phénomène à l'influence des masses relatives des corps en présence; M. Deville a établi, dans l'expérience suivante, les conditions qui déterminent le sens de la réaction.

Du fer est introduit dans un tube de porcelaine qui peut être porté à des températures différentes mais restant invariables pendant toute la durée d'une expérience. Ce tube communique, d'une part, avec une petite cornue de verre renfermant de l'eau, d'autre part avec un manomètre à air libre. L'appareil peut être mis en communication, au moyen d'une soudure latérale, soit avec une source d'hydrogène, soit avec une machine pneumatique de Sprengel. L'appareil est rempli d'hydrogène et la cornue de verre plonge dans de l'eau, maintenue à une température constante, mais inférieure à celle de l'enceinte. Dans ces conditions M. Deville a obtenu les résultats suivants :

1° Un poids quelconque de fer soumis, à une température donnée, à l'action de la vapeur d'eau, s'oxyde jusqu'à ce que la tension de l'hydrogène produit atteigne une valeur invariable. Cette tension, qui peut être une fraction très petite de la pression barométrique, est complètement indépendante de la quantité de fer employé.

2° Quand la pression maximum, correspondant à une température donnée, a été obtenue, si l'on enlève une certaine quantité de gaz, la pression diminuée momenta-

nément se rétablit bientôt par la décomposition d'une nouvelle quantité de vapeur d'eau qui s'évapore dans la cornue.

L'action inverse se manifeste quand on refoule de l'hydrogène; une partie de l'oxyde de fer est décomposée par le gaz et la réduction s'arrête quand la tension de l'hydrogène a repris sa valeur primitive.

3° Il résulte de ces expériences qu'un courant de vapeur d'eau oxyde complètement le fer à une température donnée parce que l'hydrogène, étant entraîné au fur et à mesure de sa production, ne peut atteindre la pression maximum qui limite la réaction à cette température. La réaction inverse s'explique de même : l'hydrogène réduit l'oxyde de fer parce qu'il entraîne à mesure la vapeur d'eau formée[1].

En faisant passer un courant d'hydrogène très lent sur de l'oxyde de zinc amorphe fortement chauffé dans un tube de porcelaine, M. Deville a constaté, dans l'intérieur de ce tube, la formation de beaux cristaux d'oxyde de zinc, semblables aux cadmies des hauts fourneaux ; on ne trouve d'ailleurs aucune trace de zinc réduit. Avec un courant rapide d'hydrogène, la réduction de l'oxyde est, au contraire, presque complète.

On explique ce phénomène de minéralisation en admettant qu'il s'est produit deux réactions inverses. A une certaine température, l'oxyde amorphe est réduit par l'hydrogène; à une température plus basse et sous la même presssion, la vapeur d'eau est décomposée par le zinc entraîné. Si le courant d'hydrogène est rapide, le métal est presque totalement transporté dans les parties du tube où la température n'est plus suffisante pour la décomposition de la vapeur d'eau [2].

Dans les mêmes conditions, le sulfure de zinc amorphe se transforme en sulfure cristallisé (blende hexagonale).

Hydrogène naissant. — L'hydrogène qui, à l'état libre, ne devient actif qu'entre 400 et 500°, possède un pouvoir réducteur bien plus énergique au moment où il se dégage de ses combinaisons. Il réduit les sels ferriques en sels ferreux, les acides sulfureux et arsénieux en hydrogènes sulfuré et arsénié, etc.; il transforme beaucoup de composés organiques soit par addition d'hydrogène, soit par élimination d'oxygène, soit enfin par les deux phénomènes en même temps.

Ainsi l'aldéhyde se transforme en alcool, l'acide benzoïque en aldéhyde benzoïque, la nitrobenzine en aniline :

$$C^4H^4O^2 + 2\,H \ldots\ldots\ldots\ldots = C^4H^6O^2$$
$$C^{14}H^6O^4 + 2\,H \ldots\ldots\ldots\ldots = C^{14}H^6O^2 + 2\,HO$$
$$C^{12}H^5\,(AzO^4) + 6\,H \ldots\ldots\ldots = C^{12}H^5\,(AzH^2) + 4\,HO.$$

Les combinaisons organiques qui renferment du chlore, du brome, de l'iode, sont en général décomposées par l'hydrogène naissant de telle manière que ces éléments sont remplacés par de l'hydrogène.

L'hydrogène naissant s'obtient ordinairement par les réactions suivantes : décomposition de l'eau par les métaux alcalins (potassium ou sodium) et par leurs amal-

1. H. Deville, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1105 et 1201. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 368.

2. M. H. Deville, *Annales de chimie et de physique* (3), t. XLIII, p. 477.

galmes; action des métaux sur les acides ou les bases qu'ils attaquent avec production d'hydrogène (zinc ou fer et acides chlorhydrique ou sulfurique, mercure ou étain et acide chlorhydrique, limaille de fer et acide acétique, zinc ou étain et solutions alcalines, etc.).

On emploie aussi les corps qui se décomposent facilement en cédant de l'hydrogène comme l'acide sulfhydrique, ceux qui s'emparent de l'oxygène de l'eau comme l'anhydride sulfureux, le sulfate de protoxyde de fer, etc.

L'acide iodhydrique, à une température voisine de celle où il commence à se dissocier en iode et hydrogène, exerce une action très réductrice qui a été étudiée et généralisée par M. Berthelot. Ce savant a montré qu'un composé organique quelconque, chauffé avec un grand excès d'acide iodhydrique, est transformé en un carbure d'hydrogène saturé ($C^{2m}H^{2m+2}$) ou en un mélange de deux hydrocarbures saturés. Ces corps résultent d'une addition pure et simple d'hydrogène, quand on a opéré sur un carbure d'hydrogène; d'une hydrogénation avec formation d'eau, si le composé est oxygéné ; d'une hydrogénation avec production d'ammoniaque quand les corps renferment de l'azote; d'une hydrogénation avec formation d'acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique quand on agit sur des composés renfermant du chlore, brome, iode ou soufre [1].

Pour opérer ces réactions, M. Berthelot chauffe le composé organique à 275° dans un tube scellé, pendant dix à vingt heures avec un grand excès d'acide iodhydrique. L'acide doit être employé à l'état de solution aqueuse, saturée à froid, et dont la densité soit double de celle de l'eau.

Un corps hydrogénant ne produit pas indifféremment toute espèce d'hydrogénation; ainsi les métaux en réagissant sur l'eau exercent une action hydrogénante d'autant plus intense que la chaleur dégagée par l'oxydation du métal est plus considérable. L'amalgame de potassium sera donc un hydrogénant plus énergique que le zinc et le fer, attendu que sa chaleur d'oxydation (+ 56 cal.) surpasse de 15 à 20 calories celle de ces métaux. Le sodium vaudrait mieux encore si l'intensité des actions locales qu'il exerce n'exposait à la destruction des corps hydrogénables [2].

M. Berthelot explique par des considérations thermiques les effets attribués autrefois à l'état naissant, effets que l'on supposait produits par certaines propriétés exceptionnelles que posséderaient les corps à l'instant où ils sortent de leurs combinaisons et dont ils seraient privés une fois libres. L'intervention de cette force occulte, l'état naissant, n'explique pas les phénomènes et elle introduit dans la science une locution vicieuse.

Fonction chimique de l'hydrogène. — Au point de vue chimique, l'hydrogène se rapproche beaucoup plus des métaux que des métalloïdes. L'eau peut, en effet, être considérée comme une base et les acides comme des sels dans lesquels l'hydrogène remplace un métal proprement dit. L'acide sulfurique, par exemple, ne différerait des sulfates de cuivre ou de zinc que par le remplacement du cuivre ou du zinc par l'hydrogène. Le zinc, qui précipite le cuivre de la dissolution de sulfate de cuivre, prend de même la place de l'hydrogène dans l'acide sulfurique :

1. Berthelot, *Annales de chimie et de physique* (4), t. XX. p. 392.
2. Id., *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 460.

$Zn + CuO, SO^3 = Cu + ZnO, SO^3$ $\quad$ $Zn + SO^3, HO = H + ZnO, SO^3$.

Ces deux réactions sont analogues. Le cuivre se dépose sur la surface du zinc, l'hydrogène étant gazeux se dégage sous forme de bulles de tous les points de la surface du métal qui le déplace.

L'hydrogène peut aussi déplacer les métaux de leurs combinaisons, à la température ordinaire ; ainsi le sulfate d'argent est réduit par l'hydrogène comprimé.

Les réactions inverses sont fréquentes dans l'action de l'hydrogène sur les oxydes, chlorures, sulfures. Suivant les conditions de l'expérience, il peut y avoir déplacement du métal par l'hydrogène ou de l'hydrogène par le métal.

Les métaux n'ont que très peu de tendance à s'unir à l'hydrogène, comme on l'observe pour des corps de nature analogue. Avec le palladium, le potassium et le sodium, l'hydrogène forme de véritables alliages qui ont l'aspect métallique et une ténacité considérable; des traces d'un métalloïde enlèvent, au contraire, toute ténacité aux métaux.

Enfin ajoutons que l'hydrogène se rapproche des métaux par son pouvoir conducteur par la chaleur et l'électricité.

En chimie organique l'hydrogène fonctionne soit comme métalloïde, soit comme métal. Ainsi, dans les carbures d'hydrogène, il peut être remplacé, équivalent pour équivalent, par du chlore, brome ou iode; dans l'acide acétique, pour ne citer qu'un seul exemple, on peut substituer trois équivalents de chlore à trois équivalents d'hydrogène, mais le quatrième est ordinairement remplacé par un métal (potassium, sodium, plomb, argent, etc.).

MODES DE PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE.

L'hydrogène se produit, à l'état libre, dans un grand nombre de réactions; nous citerons entre autres : la décomposition de l'eau pra la pile ou par le contact de corps qui s'emparent de son oxygène, le déplacement de l'hydrogène par les métaux dans certains composés hydrogénés (acides chlorhydrique, sulfurique, etc.).

Décomposition de l'eau par la pile. — V représente un vase de verre qui contient de l'eau rendue conductrice de l'électricité par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique. Le fond de ce vase est recouvert d'une matière isolante et traversé par deux fils de platine que recouvrent de petites éprouvettes. L'eau est décomposée aussitôt que les fils de platine sont mis en communication avec les rhéophores de la pile; l'hydrogène se rend au pôle négatif A et l'oxygène au pôle positif B. L'hydrogène, obtenu par ce procédé, est chimiquement pur.

Fig. 57.

Décomposition de l'eau par les métaux. — La réaction s'effectue, à la température ordinaire, avec les métaux qui dégagent, en s'unissant à un même poids d'oxy-

gène, beaucoup plus de chaleur que l'hydrogène, tels sont les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Ainsi l'eau est décomposée par un fragment de potassium que l'on introduit dans une éprouvette placée sur le mercure et renfermant une petite quantité d'eau à sa partie supérieure. L'hydrogène se dégage et de la potasse reste en dissolution.

Pour éviter les explosions qui pourraient se produire au contact du métal, il faut avoir soin d'employer un fragment de potassium dont la surface soit rendue nette par une section fraîche. L'enduit, qui recouvre le potassium, provient de l'huile de naphte mal épurée dans laquelle il est conservé.

L'hydrogène libre n'est jamais préparé dans les laboratoires par la méthode précédente à cause du prix élevé des métaux alcalins et alcalino-terreux et de l'énergie avec laquelle s'effectue la réaction. La décomposition de l'eau par les métaux alcalins est souvent utilisée comme action hydrogénante; dans un grand nombre de cas, on préfère employer les amalgames de potassium ou de sodium qui développent, au contact de l'eau, une quantité de chaleur moins considérable.

L'eau n'est cependant pas décomposée à froid par l'aluminium, bien que ce métal dégage + 65, 5 calories par 8 grammes d'oxygène combiné. Cette absence de réaction paraît provenir de l'insolubilité dans l'eau de l'alumine qui recouvre aussitôt le métal d'une sorte de vernis. Il suffit, en effet, d'introduire dans le liquide un chlorure soluble, capable de dissoudre l'alumine, pour que l'hydrogène se dégage immédiatement.

Quand l'écart thermique entre les chaleurs d'oxydation de l'hydrogène et des métaux diminue comme cela se produit pour le manganèse (+ 47,4), le fer (+ 34,5), le zinc (+ 41,8), la décomposition de l'eau ne s'effectue plus qu'à la condition d'agir avec un métal très divisé et même d'élever la température. Avec les métaux dont la chaleur d'oxydation est encore moindre, nickel (+ 30,7), cobalt (+ 32,0), cadmium (+ 32,2), la réation a lieu seulement vers le rouge[1].

De tous ces métaux le fer et le zinc sont seuls employés pour préparer l'hydrogène libre. De la tournure de fer ou des faisceaux de fils de fer sont introduits

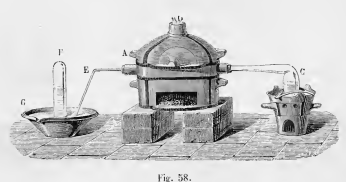


Fig. 58.

dans un tube A B en grès ou dans un canon de fusil, placé dans un fourneau long H. Le tube de porcelaine communique d'une part avec une petite cornue de verre C

1. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 521.

contenant de l'eau, de l'autre avec un tube de dégagement E qui s'engage sous une éprouvette F remplie d'eau et placée sur un support dans la terrine G.

Quand le tube est rouge, l'eau de la cornue est portée à l'ébullition; elle se décompose au contact du fer; son oxygène se combine avec le métal pour former de l'oxyde magnétique de fer et de l'hydrogène se dégage.

$$3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + 4H.$$

Si le fer employé est chimiquement pur, il en sera de même de l'hydrogène; mais le gaz obtenu est ordinairement souillé par de l'oxyde de carbone, provenant de la décomposition de la vapeur d'eau par le carbone contenu dans le fer.

Le fer est employé de préférence au zinc dans cette expérience, parce que le zinc, entrant facilement en fusion, coulerait sur les bouchons A et B.

L'action de la vapeur d'eau sur le fer comporte aussi son inverse, la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène. Les expériences de M. Deville, décrites plus loin, indiquent le sens de la réation.

Décomposition de l'eau par le charbon. — L'hydrogène peut encore être préparé en décomposant l'eau par le charbon porté au rouge. Les produits de décomposition sont de l'hydrogène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et un peu de gaz des marais. Mais la proportion de ces différents gaz varie avec la température et la quantité de vapeur d'eau fournie. Ainsi Langlois a obtenu, dans différentes expérience, les résultats suivants [1] :

	Au rouge	A la chaleur blanche
Hydrogène	59,8 à 60,5	49,6 à 52,6
Oxyde de carbone.	19,5 à 26	41,3 à 42,2
Acide carbonique.	15,5	6,0
Gaz des marais.	—	2,1

Quand la vapeur d'eau est en excès, elle réagit sur l'oxyde de carbone en produisant de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Les réactions précédentes sont mises en évidence par les formules suivantes :

$$C + 2HO = CO^2 + 2H$$
$$CO^2 + C = 2CO$$
$$CO + HO = CO^2 + H.$$

Le gaz, ainsi obtenu, renfermera donc de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique en excès suivant la température et la quantité de vapeur d'eau mise en réaction.

Ce mode de préparation de l'hydrogène a été utilisé pour la production du gaz à l'eau. On faisait arriver, par un grand nombre d'ouvertures, de la vapeur d'eau à 5 ou 6 atmosphères dans des cornues de fonte renfermant du coke ou du charbon de bois chauffés au rouge. Le gaz était ensuite dirigé dans des épurateurs contenant de la chaux où il se débarrassait de son acide carbonique.

Action des métaux sur les acides. — Les divers procédés de préparation de

1. Fr. Knapp, *Chimie technologique*, p. 625, t. I.

l'hydrogène, qui viennent d'être exposés, ne sont employés qu'exceptionnellement. Il est plus commode de déplacer, à la température ordinaire, l'hydrogène des composés hydrogénés tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique par les métaux zinc ou fer,

$$Zn + SO^3,HO = H + ZnO,SO^3 \qquad Fe + SO^3,HO = FeO,SO^3 + H$$
$$Zn + HCl = H + ZnCl \qquad Fe + HCl = FeCl + H.$$

Dans ces réactions, l'hydrogène se comporte comme un véritable métal, il est déplacé, équivalent pour équivalent, par les métaux zinc et fer.

La réaction peut s'interpréter autrement. La décomposition de l'eau par les métaux zinc et fer n'a lieu qu'à la condition d'élever la température, l'écart thermique entre les chaleurs d'oxydation de ces métaux et la formation de l'eau ne suffisant pas pour fournir le travail préliminaire nécessaire à la réaction (le travail préliminaire qui détermine une même réaction est d'autant plus grand que la chaleur dégagée par la réaction elle-même est moindre). Mais si l'on ajoute les acides sulfurique ou chlorhydrique, la chaleur dégagée s'accroît de + 10 à + 12 calories par suite de l'union de l'oxyde avec l'acide pour former un sel. L'acide apporte ici l'énergie complémentaire qui est nécessaire à la réaction ; celle-ci se produit alors à une température plus basse et dans un temps plus court, c'est-à-dire que tout se passe comme si l'on élevait la température du système. Peut-être cette élévation a-t-elle lieu réellement, au contact des molécules réagissantes ; mais elle ne devient pas sensible, parce qu'elle se dissipe à mesure par rayonnement ou autrement[1].

Les quantités de chaleur dégagées par la formation des sulfates de zinc et de fer sont représentées par les nombres suivants [2] :

$Zn + O = ZnO$ hydraté dégage. .	+41,8	$Fe + O = FeO$ hydraté dégage. .	+34,5
$ZnO + SO^4H$ étendu $= SO^4Zn$ étendu dégage	+11,7	$FeO + SO^4H$ étendu $= SO^4Fe$ étendu dégage.	+12,5
	+53,5		+47,0

La formation du chlorure de zinc dissous dégage (+ 56,4), celle du chlorure de fer (+ 50,0).

Divers procédés de production de l'hydrogène. — Ce gaz peut encore être obtenu dans un grand nombre d'autres réactions. Il se produit quand on chauffe des dissolutions concentrées de potasse ou de soude avec des métaux tels que le zinc, l'aluminium ou l'étain ; l'oxyde formé se combine avec l'alcali,

$$Zn + KO, HO = KO, ZnO + H.$$

Le formiate de potasse, chauffé vers 250°, avec de la potasse caustique fournit de l'hydrogène pur (M. Berthelot),

$$KO,HO + C^2HO^3,KO = 2\,(CO^2,KO) + 2H.$$

L'hydrogène, liquéfié par M. R. Pictet, a été préparé au moyen de cette réaction

1. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 455.
2. Id., *Ibid.*, t. II, p. 519.

qui permet, en chauffant plus ou moins, d'obtenir un dégagement plus ou moins rapide de gaz.

Un grand nombre de matières organiques sont de même décomposées par les alcalis. Ainsi, en chauffant de l'oxalate de potasse avec de la potasse caustique, il se produit une réaction analogue à la précédente,

$$C^4O^6,2KO + 2(KO,HO) = 4(CO^2,KO) + 2H$$

PRÉPARATION DE L'HYDROGÈNE DANS LES LABORATOIRES.

Action du zinc sur l'acide sulfurique étendu. — L'hydrogène est ordinairement préparé dans les laboratoires par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc du commerce.

L'appareil se compose d'un flacon A à deux tubulures, dans lequel le zinc est introduit. Ce métal est employé soit grenaillé, soit en lames coupées par petits fragments. Le zinc en lames se trouve dans le commerce ; on le prépare facilement à l'état de grenaille en faisant fondre dans un creuset du zinc du commerce, et, en le versant lentement, quand il est fondu, dans une grande terrine pleine d'eau ; les gouttes de zinc se divisent et se solidifient séparément. Le métal, obtenu sous cette forme, est attaqué plus facilement par l'acide sulfurique.

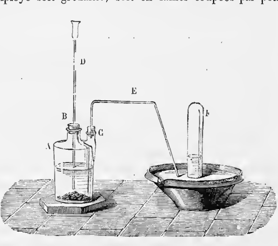


Fig. 59.

A l'une des tubulures C du flacon A est adapté un tube de dégagement E et à l'autre B un tube à entonnoir D par lequel on verse de l'eau jusqu'à ce que l'extrémité du tube plonge dans le liquide. Cette eau est destinée à modérer la réaction et à dissoudre le sulfate de zinc qui se produit.

Le tube de dégagement s'engage sous une éprouvette F remplie d'eau. En versant par le tube à entonnoir quelques gouttes d'acide sulfurique, on voit l'hydrogène se dégager de tous les points du zinc sous forme de petites bulles qui viennent crever à la surface du liquide. Les additions successives d'acide doivent être combinées de manière à entretenir un dégagement régulier de gaz ; une trop grande quantité d'acide occasionnerait un dégagement tumultueux qui ferait mousser et déborder le liquide. De plus, par suite de l'élévation de température qui en résulterait, l'hydrogène pourrait réduire l'acide sulfurique en donnant naissance à de l'hydrogène sulfuré :

$$SO^3,HO + 4H = 4HO + HS.$$

Le gaz qui se dégage au commencement de la réaction est mêlé avec l'air contenu dans l'appareil ; pour avoir l'hydrogène pur, on doit donc laisser perdre une certaine quantité de gaz avant de le recueillir. L'hydrogène formant un mélange détonant avec l'air, le gaz ne doit être enflammé qu'après l'expulsion complète de l'air de l'appareil, ce qui demande le plus souvent de 15 à 20 minutes. Cette précaution est indispensable dans toutes les expériences relatives à l'hydrogène.

Dans les laboratoires, le zinc est employé préférablement au fer pour préparer l'hydrogène, parce que le sulfate de zinc est plus soluble que le sulfate de fer dans les liqueurs acides. Le gaz, préparé au moyen du fer, contient d'ailleurs une proportion trop considérable d'hydrocarbures gazeux ou volatils dont on le purifie difficilement.

Remarque. Le zinc pur est très difficile à préparer, aussi n'est-il employé qu'exceptionnellement dans la préparation de l'hydrogène. Son action sur l'acide sulfurique est d'ailleurs d'une lenteur extrême, à moins qu'il ne soit en poudre très fine. Dans ce cas, le métal se dissout très rapidement et il se produit un vif dégagement de gaz.

Une lame de zinc pur, plongée dans l'acide sulfurique étendu, est attaquée immédiatement mais l'action s'arrête presque aussitôt, la surface du métal se recouvrant de bulles de gaz qui la préservent du contact de l'acide. L'agitation ou le frottement sont nécessaires pour détacher cette couche de gaz et permettre à la réaction de continuer.

On détermine avec le zinc pur un dégagement continu d'hydrogène en le mettant en contact avec un autre métal qui soit moins attaquable, comme le plomb, le cuivre, l'or ou le platine. Il se forme alors un véritable élément de pile et l'hydrogène se dégage à la surface du métal non attaqué (M. d'Almeida)[1]. Ordinairement on ajoute dans le flacon à réaction quelques gouttes d'une dissolution d'un sel de cuivre, d'or ou de platine. Ces métaux sont précipités par le zinc et se déposent à sa surface ; comme ils sont dans un état de division extrême, ils n'ont aucune adhérence pour les bulles d'hydrogène qui se dégagent à leur surface, la réaction est donc continue. Le zinc du commerce, renfermant toujours du plomb, se comporte comme le zinc pur recouvert de métal divisé.

Impuretés et purification de l'hydrogène. — Le gaz, préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc du commerce, n'est jamais pur ; il renferme toujours une petite quantité de gaz étrangers qui lui communiquent une odeur désagréable. Ces gaz proviennent des impuretés de l'acide et du métal employés.

Le zinc du commerce contient ordinairement du plomb et des traces de soufre, d'arsenic, de phosphore, de silicium à l'état de sulfure, arséniure, phosphure, que l'acide sulfurique étendu décompose en donnant des produits hydrogénés correspondants. Mais la plus grande partie de l'hydrogène arsénié qui renferme l'hydrogène gazeux provient des composés arsénicaux (acides arsénieux et arsénique) contenus dans l'acide sulfurique employé ; ces composés sont transformés en arséniure d'hydrogène au contact du zinc et de l'acide sulfurique étendu.

1. *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 442 et 535.

Le plomb reste en suspension dans la liqueur acide et lui communique une teinte noirâtre.

On purifie l'hydrogène en le faisant passer à travers une série de tubes en U contenant de la ponce calcinée et imbibée de dissolutions d'azotate de plomb, de sulfate d'argent et de potasse. L'acide sulfhydrique est éliminé par l'azotate de plomb ; le sulfate d'argent retient les hydrogènes phosphoré et arsénié ; la potasse décompose l'hydrogène silicié (M. Wöhler a démontré la présence de ce composé dans l'hydrogène ordinaire en faisant passer ce gaz dans un tube de porcelaine fortement chauffé ; il se dépose sur les parois du tube un anneau miroitant et fixe de silicium). Le gaz est ensuite amené dans des tubes en U qui contiennent du chlorure de calcium sec ou, mieux encore, de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré.

Le procédé le plus commode pour débarrasser l'hydrogène de ses impuretés est de le faire passer sur du cuivre ou de la mousse de platine chauffés au rouge. A cette température, ces métaux absorbent facilement le soufre, le phosphore, l'arsenic et le silicium. Pour éviter les détonations, il convient de chasser complètement l'air de l'appareil avant de porter au rouge le tube renfermant le cuivre ou la mousse de platine. On achève de purifier le gaz en lui faisant traverser un long tube contenant des fragments de potasse.

L'hydrogène, ainsi purifié est chimiquement pur ; il est absolument inodore et brûle avec une flamme presque invisible.

D'après M. Violette, l'hydrogène préparé par le zinc et l'acide sulfurique étendu ne renferme pas de composés hydrocarburés[1]. Mais il n'en est pas de même quand le fer est employé à la place du zinc. Le fer ordinaire et surtout la fonte contenant du carbone combiné au métal, de nombreux carbures d'hydrogène se produisent ; ces composés ne sont pas éliminés par les procédés de purification qui viennent d'être indiqués. En effet, si l'on fait traverser à l'hydrogène, purifié par l'une des méthodes précédentes, un tube renfermant de l'oxyde de cuivre fortement chauffé et ensuite une dissolution de potasse ; on constate la formation de carbonate de potasse ; l'acide carbonique provient de la combustion des composés hydrocarburés par l'oxyde de cuivre. La ponce imbibée d'acide sulfurique fumant retient ces carbures d'hydrogène quand ils ne sont pas en proportion très sensible ; aussi le zinc doit toujours être préféré au fer pour la préparation de l'hydrogène pur.

On a indiqué un certain nombre d'autres procédés pour purifier l'hydrogène. D'après M. Lionet, l'oxyde de cuivre arrête totalement à froid toutes les combinaisons hydrogénées que renferme l'hydrogène impur, sauf les carbures d'hydrogène.

L'oxyde de cuivre, qui convient le mieux pour cette opération, s'obtient en précipitant à chaud le sulfate de cuivre par la potasse et séchant ensuite à 100°[2].

M. Schobig recommande de faire passer l'hydrogène dans une solution neutre de permanganate de potasse et ensuite dans de la lessive de potasse. Le permanganate de potasse absorbe facilement les hydrogènes phosphoré, arsénié, silicié et carburé ; l'acide sulfhydrique n'est retenu complètement que si le courant de gaz est très lent. La purification s'achève au moyen de la potasse qui retient l'hydrogène sul-

1. Ch. Violette, *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 490. — *Bulletin de la Société chimique*. t. XXI. p. 62.

2. Lionet, *Comptes rendus*, 1879.

furé; ce gaz serait absorbé complètement par une dissolution alcaline de potasse mais il n'en serait pas de même des autres composés hydrogénés[1].

Le bichromate de potasse en solution dans l'acide sulfurique étendu permet encore de purifier l'hydrogène. Le gaz est ensuite dirigé dans des flacons contenant de la potasse qui retient l'acide carbonique provenant de l'oxydation des carbures d'hydrogène.

Appareil à production continue. — L'appareil suivant permet de produire l'hydrogène d'une matière continue dans les laboratoires. Il se compose de deux grands flacons de plusieurs litres de capacité dont les tubulures inférieures sont mises en communication au moyen d'un gros tube en caoutchouc. L'un de ces flacons est ouvert et contient de l'acide chlorhydrique étendu de la moitié de son volume d'eau ; l'autre renferme des rognures de zinc disposées sur une couche de verre concassé, de coke ou de gros gravier siliceux. A la tubulure supérieure de ce flacon est adapté un robinet en verre ou en cuivre jaune qui sert à l'écoulement du gaz.

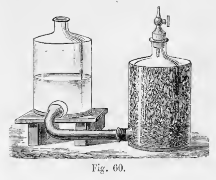


Fig. 60.

Pour faire fonctionner l'appareil, il suffit de soulever le flacon ouvert contenant l'acide et d'ouvrir le robinet. L'air s'échappe; l'acide chlorhydrique, pénétrant dans l'appareil, attaque le zinc et il se dégage de l'hydrogène.

On interrompt l'opération par la fermeture du robinet; le gaz, continuant à se dégager, refoule le liquide acide dans le flacon ouvert. La réaction cesse dès que le liquide est descendu au-dessous de la couche de zinc. Dans cette opération, l'acide chlorhydrique convient mieux que l'acide sulfurique parce que, le chlorure de zinc étant plus soluble que le sulfate, on a moins à redouter la formation de cristaux susceptibles d'obstruer le tube en caoutchouc. Mais comme l'acide chlorhydrique est entraîné par l'hydrogène, il faut se débarrasser de cet acide en faisant traverser au gaz une dissolution de potasse.

PRÉPARATIONS INDUSTRIELLES DE L'HYDROGÈNE.

M. Giffard a imaginé des appareils ingénieux pour produire l'hydrogène, destiné à gonfler les aérostats. Il a préparé ce gaz soit par la réduction de la vapeur d'eau par le fer, soit par l'action de l'acide sulfurique étendu sur ce métal.

Décomposition de la vapeur d'eau par le fer. — Le principe de l'appareil est basé sur les deux réactions suivantes :

1° Réduction de l'oxyde de fer naturel par l'oxyde de carbone;

1. Schobig, *Kolbe's journal f kt. chem.*, XIV, p. 289.

2° Décomposition de la vapeur d'eau par le fer métallique, réduit dans la réaction précédente.

Après cette décomposition de l'eau, le fer se trouve oxydé de nouveau ; on y fait agir une seconde fois l'oxyde de carbone qui le réduit et le rend propre à décomposer les nouvelles quantités de vapeur d'eau qui lui seront fournies ; la réaction peut se continuer presque indéfiniment.

L'appareil se compose essentiellement, de deux fours cylindriques A et B. Le premier est plein de coke, le second est rempli avec de l'oxyde de fer naturel ; ces fours sont construits en briques réfractaires. Des espaces annulaires aa, bb, a′a′,

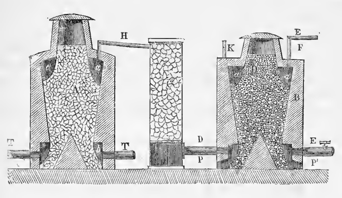


Fig. 61.

b′b′ enveloppent en haut et en bas la matière concassée, coke ou minerai. Le four à minerai est muni de portes PP′ qui servent à agiter la masse inférieure du minerai dans le cas où il y aurait obstruction.

On allume le coke de la chambre A à la partie inférieure ; une machine soufflante y lance de l'air par des tuyères TT′. La combustion s'effectue avec une grande énergie et la masse devient incandescente.

L'oxyde de carbone s'échappe à la partie supérieure du four à coke par l'espace annulaire aa. Il passe dans le tube H, traverse un cylindre C rempli d'une matière divisée, où il se dépouille, par filtration, des cendres qu'il entraîne. Le gaz vient enfin, par le conduit D, à la partie inférieure de l'oxyde de fer B. L'oxyde de carbone traverse le minerai, entrant dans sa masse par l'espace annulaire, et sortant à la partie supérieure en a′a′. L'oxyde de fer est réduit et transformé en fer métallique ; l'oxyde de carbone passe à l'état d'acide carbonique qui s'échappe par le tuyau F, communiquant avec une cheminée. Cette réduction s'opère sans le secours d'aucun foyer extérieur ; l'oxyde de carbone est assez chaud pour élever au degré voulu la température du minerai ; l'expérience a même démontré que cette température tend à s'accroître considérablement et que la réaction qui s'opère, bien loin d'exiger de la chaleur, en dégage elle-même.

Quand le minerai de fer est réduit, on fait arriver de la vapeur d'eau par le tuyau E. Il se produit de l'oxyde de fer et de l'hydrogène qui se dégage par le tube K ; le gaz se rend ensuite dans un puissant réfrigérant et est desséché dans un épurateur à chaux (Tissandier, *le Grand ballon captif de M. Giffard*).

Acide sulfurique et fer. — Le ballon captif de l'Exposition de 1878 a été gonflé avec de l'hydrogène provenant de l'action de l'acide sulfurique sur la tournure de fer,

$$Fe + SO^3, HO = FeO, SO^3 + H.$$

Le sulfate de fer, qui se produit dans la réaction, étant peu soluble dans les liqueurs acides, se dépose en cristaux sur le métal et le préserve du contact de l'acide. Pour obtenir un dégagement abondant et continu de gaz, il est donc nécessaire d'éliminer le sulfate de fer au fur et à mesure de sa production et de mettre sans cesse en présence de nouveaux éléments de préparation de l'hydrogène.

Ce gaz prend naissance dans le générateur A qui est la pièce essentielle du système. La tournure de fer est introduite à l'aide d'un plan incliné K que l'on peut faire basculer à volonté. Elle tombe dans le large conduit C, disposé comme le gueulard d'un haut fourneau et mis à l'abri de l'air extérieur par une fermeture hydraulique que l'on soulève au moment du remplissage à l'aide d'une corde enroulée dans la gorge d'une poulie.

La tournure de fer remplit l'intérieur du vase A jusqu'à une plaque inférieure

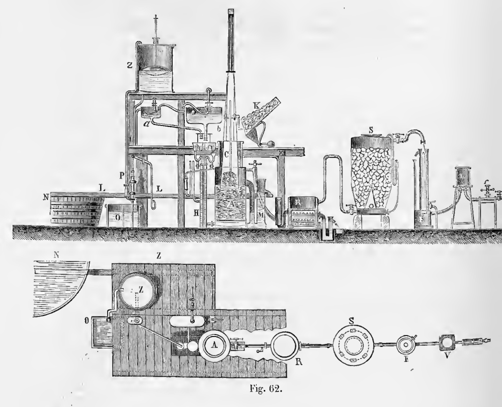


Fig. 62.

percée de trous et formant double fond. L'acide sulfurique est amené dans le réservoir O; une pompe P le fait monter dans un bassin supérieur Z pourvu d'un flot-

teur indiquant constamment le niveau du liquide. L'acide est conduit ensuite dans un vase oblong *a* par un tube inférieur, muni d'un robinet doré pour éviter l'action corrosive de l'acide employé. L'eau est amenée dans un vase semblable *b*. On règle mécaniquement l'écoulement de l'acide et de l'eau; les deux liquides se mélangent dans le cylindre H, muni de chicanes, et se rendent à la partie inférieure du vase producteur A. La dissolution de sulfate de fer s'écoule par un tube siphon M dans le caniveau L et, de là, dans le baquet N. L'hydrogène produit se dégage par le tube M et se rend dans le laveur R en passant à travers une série de tubes percés de trous et immergés dans l'eau. On le dessèche dans un cylindre S, rempli de chaux vive; le gaz est ensuite amené par un conduit dans le récipient E et se rend dans la cloche V, munie d'un système ingénieux qui permet d'en assurer le débit. L'hydrogène se dégage enfin par le tube r et peut être emmagasiné soit dans un gazomètre, soit dans l'aérostat[1].

L'hydrogène a encore été preparé industriellement pour la production du gaz à l'eau par l'action de la vapeur d'eau sur le charbon ou le coke chauffés au rouge. Nous avons décrit précédemment les différentes phases de cette réaction.

Charbon et chaux. — MM. Tessié du Motay et Maréchal préparent l'hydrogène, employé dans la lumière oxhydrique, en chauffant au rouge de la chaux éteinte et du charbon (coke, charbon de bois, anthracite, etc.). Le mélange d'hydrogène et d'acide carbonique ainsi obtenu est dirigé sur de la chaux ou sur des carbonates, capables de former des bicarbonates. L'hydrogène est recueilli au sortir de l'appareil et peut être utilisé pour le chauffage et l'éclairage. Quand l'opération est terminée, la chaux est hydratée de nouveau par la vapeur d'eau et peut servir à une nouvelle préparation de l'hydrogène. La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$2\,(\mathrm{Ca}O,\ \mathrm{HO}) + \mathrm{C} = 2\,\mathrm{Ca}O + \mathrm{CO}^2 + 2\mathrm{H}.$$

L'hydrogène peut enfin être obtenu en dirigeant sur de la chaux, portée au rouge cerise, les carbures d'hydrogène provenant de la distillation du charbon de terre. Il se forme ainsi du carbonate de chaux et de l'hydrogène qui peut être recueilli dans des gazomètres[2].

Applications industrielles de l'hydrogène. — Les applications industrielles de l'hydrogène sont encore très restreintes, nous n'en citerons que les suivantes :

Chalumeau à gaz oxhydrique. — La haute température produite par la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène a été utilisée pour opérer la fusion des substances les plus réfractaires telles que le quartz et les métaux du groupe du platine.

Les appareils, employés pour cet usage, portent le nom de chalumeaux à gaz oxygène et hydrogène.

Autrefois, les gaz étaient comprimés (dans la proportion de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène) dans un récipient en laiton, à parois extrêmement

1. Tissandier, *Le grand ballon captif de M. H. Giffard.*

2. Tessié du Motay et Maréchal, *Bulletin de la Société chimique*, t. IX. p. 334. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. III, p. 901 (1870), n° 17.

résistantes. Le mélange s'échappait ensuite par un ajutage à robinet et traversait les mailles d'un grand nombre de toiles métalliques, placées dans un tube de très petit diamètre. Ces toiles, étant très conductrices, refroidissaient la flamme et l'empêchaient de rétrograder dans l'intérieur de l'appareil (chalumeau de Newmann).

Il est plus prudent d'employer le chalumeau à gaz séparés de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.

Cet appareil se compose d'un tube de caoutchouc de quelques millimètres de diamètre intérieur, terminé à l'une de ses extrémités par un tube de cuivre E très étroit et recourbé, portant un bout en cuivre B. Une garniture en cuivre D ferme

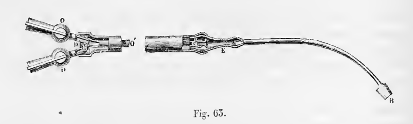


Fig. 65.

l'autre extrémité de l'appareil ; les gaz arrivent par les tubulures H et O, munies de robinets. La tubulure O, par laquelle arrive l'oxygène, s'engage jusqu'en O′ dans l'intérieur du tube où circule l'hydrogène et elle est terminée par un tube de caoutchouc qui s'adapte à un cylindre O″, intérieur au tube effilé E.

Le mélange des gaz s'effectue dans l'intérieur du tube capillaire E ; le bout de cuivre B sert à refroidir les gaz dans le voisinage de l'extrémité et à empêcher la combustion de se propager à l'intérieur. Si cet incident se produisait, la quantité de mélange enflammé serait trop petite pour déterminer la rupture du cylindre de cuivre.

Pour faire fonctionner l'appareil, on commence d'abord par expulser l'air au moyen d'un courant d'hydrogène. Ce gaz est ensuite enflammé à l'extrémité B. Si le robinet de la tubulure O est alors ouvert, l'oxygène arrive et donne plus d'éclat à la flamme.

La combustion se fait sans bruit quand les gaz sont mélangés dans la proportion convenable. Avec un excès d'hydrogène, la flamme souffle et est rouge ; elle siffle au contraire quand l'oxygène domine.

Pour opérer la fusion du platine, MM. Deville et Debray plaçaient ce métal dans une cavité pratiquée dans un morceau de chaux vive et dirigeaient dessus la flamme du chalumeau. L'orifice B était placé à 3 ou 4 millimètres du métal à fondre, car c'est à cette distance que la chaleur est la plus forte.

Dans les mêmes conditions, l'or, l'argent, fondent et se volatilisent avec rapidité en donnant des vapeurs bleuâtres qui produisent une épaisse fumée par leur condensation dans l'air.

La fonte, exposée à la flamme oxhydrique, perd peu à peu son carbone qui passe à l'état d'acide carbonique, et elle se transforme en un fer ductile et malléable. Si l'on augmente peu à peu la proportion d'oxygène, ce fer brûle en lançant de tous côtés de belles gerbes de feu (M. H. Deville).

Dans ces expériences, il est plus économique de substituer le gaz d'éclairage à l'hydrogène, mais l'emploi de ce dernier gaz est nécessaire pour opérer la fusion de l'iridium et du ruthénium.

Lumière Drummond. — La flamme du gaz oxhydrique, dirigée sur un morceau de craie ou de chaux, prend un éclat extraordinaire qui peut être comparé à celui de la lumière électrique.

Un grand nombre d'expérimentateurs ont cherché à utiliser pour l'éclairage cette lumière, dite de Drummond, du nom du chimiste anglais qui l'a obtenue pour la première fois.

Les crayons de chaux, employés par Drummond, présentent l'inconvénient de se déliter et d'éclater souvent, surtout par le refroidissement; aussi ne peuvent-ils être utilisés pour un service de longue durée.

On a essayé successivement des mélanges de chlorure de magnésium et de magnésie faits en proportion convenable (Carlevaris), des disques de magnésie, des crayons cylindriques formés de magnésie et de charbon (Tessié du Motay). Ces crayons et disques se creusent et se brisent au bout d'un certain temps. Les fils de platine, introduits dans la flamme du gaz oxhydrique, ne tardent pas de même à se désagréger et à se briser.

Les crayons de zircone résistent plus longtemps que ceux de magnésie et fournissent une lumière plus éclatante ; mais leur prix trop élevé met un obstacle à leur emploi.

La lumière Drummond est surtout utilisée comme source de lumière intense dans les cours de physique pour projeter des objets ou dessins sur un tableau au moyen d'une série de lentilles; elle a été de plus appliquée à l'éclairage des microscopes dits microscopes à gaz.

Gaz à l'eau. — On a fait un grand nombre de tentatives pour utiliser la flamme de l'hydrogène à l'éclairage des villes. Le procédé, employé pour la production du gaz, consistait essentiellement à décomposer la vapeur d'eau par le coke ou le charbon de bois, chauffés au rouge dans des cornues de terre ou d'argile ; l'acide carbonique, produit dans la réaction, était absorbé par la chaux. Le gaz, ainsi purifié, était rendu éclairant en introduisant dans la flamme un réseau de fils minces de platine (Gillard). Ce procédé donnait un éclairage très agréable par suite de l'immobilité complète de la lumière, la rayonnement étant dû à un corps solide porté au rouge blanc et non à des particules de carbone, sans cesse en mouvement, comme cela se produit dans le combustion des gaz carburés. Le gaz ainsi obtenu était inodore, brûlait sans produire de noir de fumée et possédait un pouvoir éclairant supérieur à celui de la houille ; malgré tous ces avantages, il a cependant été abandonné parce que l'hydrogène préparé par la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon renferme toujours de l'oxyde de carbone qui est très vénéneux, et comme ce gaz est inodore, rien n'avertit d'une fuite dans les tuyaux ou dans les appareils ; de plus, l'hydrogène possédant un coefficient de diffusion très élevé traverse facilement les joints et les fentes des tuyaux de conduite.

On a encore essayé d'augmenter le pouvoir éclairant de l'hydrogène en imprégnant ce gaz de vapeurs riches en carbone ; le gaz préparé comme précédemment

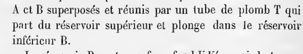
était dirigé soit dans des hydrocarbures liquides (pétrole, benzine, etc.), soit dans des cornues renfermant des matières en cours de distillation, susceptibles de fournir un gaz éclairant (houille, schistes, résines, etc.). Parmi les nombreux procédés qui ont été indiqués pour la carburation du gaz hydrogène, il n'en est aucun dont l'usage se soit beaucoup répandu jusqu'à présent.

Soudure autogène. — M. Desbayssins de Richemond a utilisé la flamme de l'hydrogène, alimentée par de l'air, pour souder les métaux sans l'emploi d'alliages.

Son appareil se compose : d'un chalumeau aérhydrique, d'un soufflet à air et d'un appareil à production continue d'hydrogène.

La forme du chalumeau aérhydrique est très peu différente de celle du chalumeau à gaz oxhydrique qui a été décrit précédemment. Ce chalumeau peut être mis, au moyen de tubes en caoutchouc, en communication avec le soufflet à air et avec la source d'hydrogène.

L'appareil, destiné à la production de ce gaz, est en cuivre doublé de plomb intérieurement ou simplement en plomb épais. Il se compose de deux réservoirs A et B superposés et réunis par un tube de plomb T qui part du réservoir supérieur et plonge dans le réservoir inférieur B.



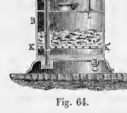
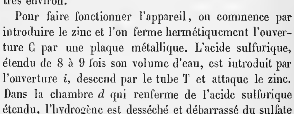


Fig. 64.

Le réservoir B porte un faux fond KK' muni de trous; ce fond est destiné à supporter le zinc qui est introduit par une ouverture *c* dont la largeur est de 10 centimètres environ.



Pour faire fonctionner l'appareil, on commence par introduire le zinc et l'on ferme hermétiquement l'ouverture C par une plaque métallique. L'acide sulfurique, étendu de 8 à 9 fois son volume d'eau, est introduit par l'ouverture *i*, descend par le tube T et attaque le zinc. Dans la chambre *d* qui renferme de l'acide sulfurique étendu, l'hydrogène est desséché et débarrassé du sulfate de zinc qu'il a pu entraîner ; il se dégage ensuite par l'orifice O. Le chalumeau est, à ce moment, mis en communication avec le soufflet à air et avec l'appareil à hydrogène

Quand l'air est complètement expulsé, le gaz est enflammé à l'extrémité du chalumeau et on fait arriver l'air du soufflet. L'ouverture des robinets est réglée de manière à obtenir une flamme convenable. Pour souder deux lames de plomb, il suffit de rapprocher leurs bords bien grattés et de diriger sur eux le feu du dard du chalumeau ; on promène en même temps dans la flamme une petite tige de plomb qui ajoute de la matière aux bords fondus des plaques.

Le dégagement d'hydrogène s'arrête par la fermeture du robinet *r*; l'acide contenu dans le vase B continue d'attaquer le zinc. Le gaz, ne trouvant plus d'issue pour se dégager, force le liquide à remonter par le tube T et remplit la chambre A. L'action s'arrête donc, le métal n'étant plus en contact avec l'acide.

Pour recueillir le sulfate de zinc produit dans la réaction, il suffit d'ouvrir un ajutage placé à la partie inférieure de l'appareil. Le liquide s'écoule dans des récipients en cuivre ou en tôle doublés de plomb.

La soudure autogène rend de très grands services aux fabriques d'acide sulfurique. Elle permet de construire complètement en plomb des chambres qui sont beaucoup plus grandes et plus durables que celles que l'on obtenait autrefois avec la soudure des plombiers. Cette soudure (2 de plomb, 1 d'étain) est exposée à se gercer et elle est plus facilement attaquée que le plomb par les agents chimiques.

Le chalumeau aérhydrique est encore employé pour construire et réparer de nombreux ustensile en plomb : cristallisoirs à borax, sulfate de cuivre, alun; cuves, chauffées par des spirales à vapeur et retour d'eau, chez les fabricants d'acide stéarique ; cornues, récipients, bassins à fabriquer et à faire réagir l'acide fluorhydrique, etc.[1].

Citons encore, parmi les applications de l'hydrogène, l'usage qu'on en fait pour remplir les petits ballons en caoutchouc et en baudruche (pellicules d'intestins amincis à l'aide de dissolutions étendues de potasse ou de soude) qui sont employés comme objets d'amusement. Les aérostats qui doivent s'élever à des hauteurs considérables sont de même gonflés avec ce gaz; pour les cas ordinaires, le gaz d'éclairage suffit. Ce dernier gaz possède, il est vrai, une densité six fois plus considérable que celle de l'hydrogène, mais il est obtenu plus économiquement et traverse plus difficilement les enveloppes.

Hypothèse de Prout. — L'hydrogène a été pris comme unité des équivalents et des poids atomiques à la suite de la remarque faite par Prout que les poids atomiques d'un grand nombre de corps étaient divisibles par 12,50 (équivalent de l'hydrogène rapporté à 100 d'oxygène). Prout émit alors l'idée que les poids atomiques de tous les corps simples sont des multiples exacts du poids atomique de l'hydrogène.

Cette hypothèse était séduisante, car elle conduisait à l'unité de la matière, tous les corps simples devenant des polymères de l'hydrogène. A l'époque où elle fut émise, il était difficile d'en démontrer l'exactitude ou la fausseté, à cause de l'imperfection des méthodes analytiques que l'on possédait alors ; le poids atomique de l'hydrogène étant très petit relativement à celui des métaux lourds, on ne pouvait savoir si les différences observées étaient réelles ou dues à des erreurs d'expérience.

Les recherches de M. Stas sur les rapports réciproques des poids atomiques, faites avec une précision extraordinaire, ont démontré qu'il n'existe pas de commun diviseur entre les poids des corps simples qui s'unissent pour former toutes les combinaisons définies. Si l'on veut s'en tenir à l'expérience, on doit donc regarder la loi de Prout comme une pure illusion et considérer les corps indécomposables de notre globe comme des êtres distincts n'ayant aucun rapport simple de poids entre eux. L'analogie incontestable de propriétés, qu'on observe dans certains éléments, doit être recherchée dans d'autres causes que celles qui dérivent du rapport de poids de leurs masses agissantes[2].

1. Payen, *Chimie industrielle*, revue par Vincent, t. I, p. 347.
2. Stas, *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*.

EAU

Par M. E. BOURGOIN

Professeur à l'École de pharmacie

H.	1	11.112	. . . .	2 vol.
O.	8	88.888	. . . .	1 vol.
Éq. au poids. =	9	100.000	Éq. en vol. =	2 vol.

Molécule. . . . . $H^2O^2 = 17$

Poids d'un litre de vapeur d'eau. . . . . $= 0,622$.

HISTORIQUE.

On enseigne communément dans les traités de chimie que les anciens considéraient l'eau comme un corps simple, comme un élément. C'est une erreur. Pour Aristote, par exemple, il s'agissait d'expliquer la formation des mondes, de se rendre compte de l'état physique des corps et non de leur matière constituante. Les quatre éléments des anciens représentaient donc les *formes* ou les *états* auxquels on pouvait ramener tous les corps de la nature : *la terre* représentait l'élément *solide*, la forme solide de la matière; *l'eau*, l'élément *liquide; l'air*, l'état *gazeux* de la matière; enfin *le feu* répondait vaguement à ce que l'on a considéré longtemps comme des fluides impondérables : la chaleur, la lumière, l'électricité, qui ne sont que des modes particuliers de mouvement. « D'autres hommes, dit Aristote, ont distingué « avant moi les quatre éléments ou états de la matière, mais ils ont oublié de dire « la raison du *quot* et du *qualia*. Ils ne font que les supposer, sans nous apprendre « pourquoi ils sont *tels* et pourquoi en *tel nombre* [1]. »

La méthode d'Aristote, basée sur l'analyse des sensations, est bien supérieure à celle de Platon qui, procédant par raison géométrique, admet la nécessité de deux éléments moyens, l'eau et l'air, et de deux éléments extrêmes, le feu et la terre, parce qu'entre deux *nombres solides*, il faut deux *moyens solides*.

La doctrine des éléments physiques d'Aristote, si en rapport avec la réalité des choses, a été obscurcie et défigurée au moyen âge. Les alchimistes, particulièrement Bécher et Stahl, se sont efforcés de démontrer que l'eau, la terre et le feu entraient, comme principes essentiels, dans la constitution de tous les corps; d'autre part, les expériences de Hales, de Boyle, de Priestley, ont fait admettre que l'air y entrait aussi comme principe. et même en grande quantité.

Il y a un siècle, Macquer, dans son *Grand Dictionnaire de Chimie* résumait ainsi

1. Aristote, *De la Gén. et de la Corruption*, liv. II, chap I, p. 9.

qu'il suit l'état de la science : « On reconnaîtra donc, avec étonnement, que nous « admettons à présent, comme principes de tous les composés, les quatre éléments : « le feu, l'air, la terre et l'eau, qu'Aristote avait indiqués comme tels, bien long- « temps avant qu'on eût les connaissances de chimie nécessaires pour constater une « telle vérité. En effet, de quelque manière que l'on décompose les corps, on n'en « peut jamais retirer que ces substances qui sont le dernier terme de l'analyse « chimique. »

La découverte des gaz eut immédiatement pour conséquence la synthèse de l'eau.

Dès l'année 1781, un célèbre physicien anglais, Cavendish, démontra le premier que l'eau était formée d'air vital (oxygène), uni à l'air inflammable (hydrogène). Il fait judicieusement remarquer que si l'eau obtenue est acide, cela tient à la présence de l'azote qui, sous l'influence de l'étincelle, se combine simultanément avec l'oxygène. Vers la même époque, Monge obtint des résultats analogues et fit remarquer que l'eau était d'autant moins acide que l'oxygène était plus pur. Enfin, la nature de l'eau a été mise hors de doute par plusieurs chimistes français.

En 1789, Lavoisier et Meunier, après s'être assurés de l'exactitude des assertions de Cavendish, de Monge, de Vatt et de Priestley, préparèrent synthétiquement une grande quantité d'eau en faisant détoner dans un ballon un mélange d'oxygène et d'hydrogène, aussi pur que possible. Voici l'appareil qui leur servit à faire cette mémorable expérience.

L'hydrogène et l'oxygène, contenus dans deux gazomètres sont amenés dans un ballon où l'on fait jaillir l'étincelle entre la boule et l'extrémité métallique qui laisse échapper l'hydrogène par une petite ouverture.

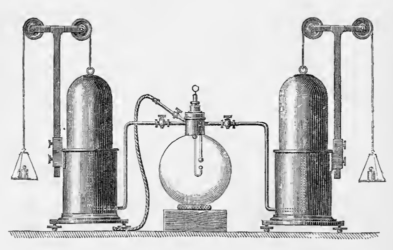


Fig. 65.

Dans une expérience, l'eau produite était de cinq onces, quatre gros et onze grains. Elle était légèrement acide, ce que les auteurs attribuèrent avec raison à la présence d'une petite quantité d'azote dans l'oxygène.

Antérieurement à cette synthèse, Lavoisier et Meunier avaient opéré l'analyse de

l'eau en chauffant ce liquide dans une petite cornue, et en y conduisant les vapeurs dans un tube en porcelaine, contenant de la tournure de fer et porté au rouge à l'aide d'un fourneau (fig. 66).

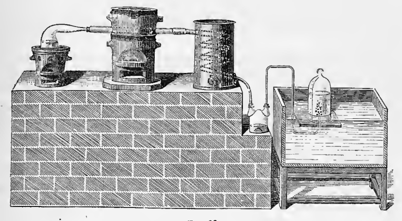


Fig. 66.

Le fer décompose l'eau, s'empare de l'oxygène; tandis que l'hydrogène, débarrassé de la vapeur d'eau formée en traversant un serpentin, est recueilli sous une cloche.

Dans un essai, 5^{gr}, 32 d'eau ont été décomposés : l'oxygène s'est uni au fer et l'hydrogène a été mis en liberté; l'augmentation de poids du fer donne la proportion d'oxygène.

Si ces expériences analytiques et synthétiques étaient suffisantes pour mettre hors de doute la nature de l'eau, elles étaient trop imparfaites pour établir la composition exacte de ce liquide. Aussi ne faut-il pas s'étonner de voir que Lavoisier et Meunier ont conclu de leurs expériences que 100 p. d'eau sont formées de 85 p. d'oxygène et de 15 p. d'hydrogène.

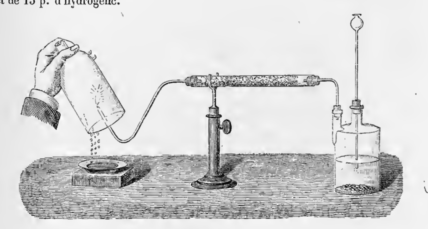


Fig. 67.

On démontre facilement que l'eau est formée d'oxygène et d'hydrogène:

1° En enflammant un jet d'hydrogène sous une cloche. Le gaz qui se dégage d'un

flacon à deux tubulures est au préalable desséché dans un tube, afin de rendre la démonstration plus probante (fig. 67).

2° En faisant arriver un globule de potassium sous une éprouvette remplie de mercure et contenant à son sommet une petite quantité d'eau;

3° En décomposant la vapeur d'eau, à une température élevée, dans un tube contenant du fer chauffé au rouge, comme dans l'expérience analytique de Lavoisier et Meunier.

On ajoute encore, comme exemple, la décomposition de l'eau par la pile; mais l'eau n'est pas un électrolyte et elle n'est pas décomposée dans ces circonstances, comme on le démontrera plus loin.

Dans quels rapports de poids et de volume se combinent l'oxygène et l'hydrogène pour former de l'eau? Cette question, ébauchée par Lavoisier, n'a été définitivement résolue qu'à la suite des remarquables recherches de Gay-Lussac et Humboldt, d'une part; de Berzélius et de Dulong, puis de M. Dumas, d'autre part.



Fig. 68.

Lorsque l'on introduit dans un eudiomètre (fig. 68) volumes égaux d'oxygène et d'hydrogène, par exemple 200 volumes, et que l'on fait passer entre les deux pointes métalliques de l'instrument une étincelle électrique, la combinaison se fait instantanément: le volume gazeux diminue brusquement, les parois internes se recouvrent d'une couche d'humidité et il reste dans l'appareil 100 volumes d'oxygène, entièrement absorbables par l'acide pyrogallique et la potasse. Si l'on porte le volume d'hydrogène à 300, celui de l'oxygène étant 100, on observera qu'il reste, après la combustion, 100 volumes d'hydrogène. Si l'on recommence maintenant l'expérience avec 100 volumes d'oxygène et 200 volumes d'hydrogène, l'étincelle anéantira le mélange gazeux, et l'eau ou le mercure, suivant que l'on opère sur l'un ou l'autre de ces deux liquides, remplira brusquement tout l'appareil.

Il résulte donc de ces expériences que deux volumes d'hydrogène se combinent exactement à un volume d'oxygène pour former de l'eau.

Berzélius et Dulong ont établi synthétiquement la composition de l'eau en réduisant par de l'hydrogène un poids connu d'oxyde de cuivre. La composition de l'eau se déduit alors directement de la perte de poids de l'oxygène et du poids de l'eau formée pendant l'opération.

En effet, soient :

P le poids de l'oxyde de cuivre;
p son poids après la réduction;

P-p représente évidemment le poids de l'oxygène qui s'est combiné à l'hydrogène pour former de l'eau.

D'autre part, en pesant exactement le poids de l'eau produite et en retranchant P-p de ce poids, on aura évidemment la quantité d'hydrogène qui est entrée en combinaison.

A l'aide de cette méthode, Berzélius et Dulong ont trouvé que l'eau avait la composition suivante:

Hydrogène	11,09
Oxygène	88,91.

Soit: pour 100 p. d'oxygène, 12,479 p. d'hydrogène; ou encore, pour 1 p. d'hydrogène, 8,017 d'oxygène.

M. Dumas, dans ses remarquables recherches, a employé la méthode précédente, mais en la perfectionnant.

Les résultats qu'il a obtenus sont d'une telle exactitude qu'il paraît difficile de les modifier et qu'ils doivent être considérés comme rigoureusement exacts dans l'état actuel de la science.

M. Dumas fait d'abord remarquer que les trois déterminations faites par Berzélius sont peu concordantes. En effet, en rapportant ces valeurs à l'hydrogène, pris comme unité, on trouve pour l'oxygène:

1re Expérience.	8,042
2e Expérience.	7,936
3e Expérience.	8,053
Ce qui donne une moyenne de	8,010

« De ce qu'on avait trouvé les nombres 8,05, 8,04 et 7,93, dont la moyenne est 8,01, « dit M. Dumas, rien n'autorisait certes à conclure que le véritable chiffre n'était « pas 8. Il ne faut pas répondre de $\frac{1}{800}$e quand on a fait trois expériences qui diffèrent entre elles de $\frac{12}{800}$, et ce n'est pas avec des expériences dont les nombres « s'écartent de $\frac{1}{66}$ qu'on est autorisé à repousser une correction de $\frac{1}{800}$, suffisante « pour mettre la moyenne d'accord avec la loi de Prout [1]. »

Au surplus, Berzélius n'a pas fait les corrections qui consistent à ramener au vide le poids de l'eau formée pour en avoir le poids absolu, corrections qui s'élèvent à 10 ou 12 milligrammes dans des expériences où l'on croit pouvoir compter sur une précision de un milligramme. En outre, la dessiccation parfaite de l'hydrogène est autrement difficile à obtenir que Berzélius ne se l'est imaginé: le chlorure de calcium dont il s'est servi est tout à fait insuffisant pour amener ce résultat. Enfin, la quantité d'eau obtenue par Berzélius dans chaque expérience n'a pas dépassé une douzaine de grammes, ce qui est trop peu lorsqu'il s'agit de déterminations analytiques aussi délicates.

M. Dumas a d'abord eu en vue de se procurer de l'hydrogène parfaitement pur, les impuretés provenant du zinc, de l'eau, de l'acide sulfurique étant assez nombreuses: acide sulfureux, oxydes d'azote, acide sulfhydrique, hydrogène arsénié. On évite l'acide sulfureux en se servant d'acide sulfurique pur; les traces d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène arsénié sont arrêtées par le nitrate de plomb et le sulfate d'argent. Le gaz, ainsi purifié, est humide; on le fait passer dans des tubes à pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, puis sur de la potasse caustique chauffée préalablement au rouge; la dessiccation est complète quand on ajoute encore un tube renfermant de l'acide sulfurique concentré, ou mieux de l'acide phosphorique anhydre.

1. *Annales de physique et chimie*, t. VIII, p. 192, 1843.

L'oxyde de cuivre est placé dans un ballon à double col, en verre très dur, pouvant supporter une haute température pendant des heures entières sans se déformer. Ce ballon est chauffé à l'aide d'une lampe à alcool à double courant d'air, dans laquelle l'alcool est maintenu à basse température au moyen d'une enveloppe d'eau.

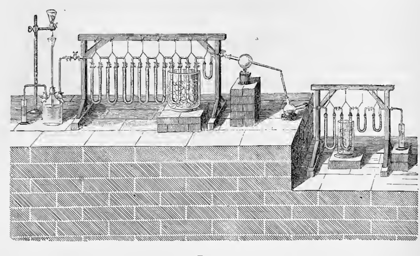


Fig. 69.

L'oxyde étant introduit dans le ballon, on ajuste sur le petit col un robinet et l'on ferme le côté opposé à l'aide d'un dé en caoutchouc. Après s'être assuré que ce système tient le vide, on dirige dans l'intérieur un courant d'air sec et on chauffe le ballon au rouge, ce qui enlève toute trace d'humidité. Après le refroidissement, on fait le vide et on pèse ; le vide vérifié, on pèse de nouveau. C'est alors seulement que le ballon est mis en communication avec le système qui dégage de l'hydrogène pur. D'autre part, on ajuste, à la suite du ballon, des tubes desséchants qui doivent retenir toute l'eau formée, tubes qui sont disposés exactement de la même manière que ceux qui précèdent l'oxyde de cuivre, comme l'indique la figure V, représentant l'appareil en place.

Le poids de cette deuxième série de tubes étant exactement connu avant l'expérience, il est évident qu'en les pesant après l'opération on a le poids de l'eau qui a pris naissance.

M. Dumas n'a pas fait moins de dix-neuf déterminations successives, chacune d'elles exigeant dix à douze heures pour être terminée. Il a ainsi formé synthétiquement plus de un kilog. d'eau. Son travail est donc autrement précis que celui de Berzélius et Dulong.

L'expérience qui vient d'être décrite comporte une série d'opérations qui sont minutieuses, il est vrai, mais qui ne peuvent être abrégées, si l'on veut compter sur une approximation aussi rigoureuse que possible :

1° Dégagement de l'hydrogène pur ;

2° Pesée du ballon plein d'oxyde de cuivre et vide d'air;

3° Pesée des appareils destinés à recueillir l'eau ;

4° Réduction : refroidissement du ballon, le courant d'hydrogène étant maintenu;

5° Pesée du ballon froid et vide d'air;

6° Balayage de l'hydrogène des appareils qui contiennent l'eau, au moyen d'un courant d'air sec;

7° Pesée des appareils qui renferment l'eau.

M. Dumas estime qu'il a pu arriver à une approximation de $\frac{1}{200}$, alors que Berzélius n'a pu atteindre que $\frac{1}{66}$:

« En considérant, dit-il, l'eau comme formée de 1 d'hydrogène et de 8 d'oxygène, jamais un chimiste ne sera exposé à commettre une erreur dans ses expériences ou dans ses calculs, puisqu'elle renferme :

Pour	8 d'oxygène.	. . . .	1	d'hydrogène;
—	80 —	. . . .	10	—
—	800 —	. . . .	100	—
—	8000 —	. . . .	1001 à 1003.	

D'après M. Dumas, la composition de l'eau en poids est donc la suivante :

Hydrogène.	11,112
Oxygène.	88,888.

Une approximation de $\frac{1}{200}$ dans la détermination de l'équivalent de l'hydrogène est tout à fait suffisante dans la pratique. Toutefois, une approximation de $\frac{1}{1000}$ serait intéressante à obtenir, afin de vérifier ou d'infirmer la loi de Prout, à propos de l'oxygène et de l'hydrogène.

Il est à noter que la composition de l'eau, déduite des densités de ses deux gaz constituants, ne peut rien nous apprendre de plus précis que la synthèse qui précède. En effet, la détermination des densités laisse toujours une légère incertitude qu'il est impossible de faire disparaître. C'est ainsi que M. Boussingault, si connu par l'admirable précision qu'il apporte dans toutes ses déterminations, a trouvé que la densité de l'hydrogène est comprise entre 0,0691 et 0,0695. On sait que celle de l'oxygène, d'après Regnault, est 1,10563. Ces chiffres, rapprochés de la densité de la vapeur d'eau qui est égale, d'après Gay-Lussac, à 0,624, et seulement à 0,622, d'après Regnault, permettent de déterminer le rapport qui existe entre le volume de la vapeur d'eau et le volume des gaz qui la constituent. En effet :

$$\begin{array}{r} 0{,}0691 \times 2 = 0{,}1382 \\ 1{,}10563 \times 1 = 1{,}10563 \\ \hline 1{,}24383 \end{array}$$

somme qui se confond avec le double de la densité de la vapeur d'eau; d'où il suit que deux volumes d'hydrogène en se combinant à un volume d'oxygène donnent deux volumes de vapeur d'eau. Il y a condensation d'un tiers du volume du mélange gazeux.

D'autre part, si on adopte le chiffre 0,0691, on déduit par l'équivalent de l'oxygène :

$$\frac{1,10563}{0,1382} = 8,0002;$$

mais si on adopte le second chiffre 0,0695, on obtient une valeur inférieure à 8 :

$$\frac{1,10563}{0,139} = 7,954.$$

En résumé :

1° *En centièmes*, l'eau renferme 88,888 d'oxygène et 11,112 d'hydrogène;

2° *En équivalent*, elle est formée de un équivalent d'hydrogène pris pour unité de poids, et de un équivalent d'oxygène représenté par 8;

3° *En volume*, elle contient exactement deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.

L'équivalent de l'eau est donc représenté par HO. Toutefois, on verra plus loin que la plus petite quantité d'eau qui prend naissance dans une réaction chimique quelconque est toujours égale à deux équivalents, de telle sorte que le poids moléculaire de l'eau est

$$H^2O^2 = 18.$$

Dans la théorie atomique, le volume représentant l'atome, on dit que l'eau est formée de deux atomes d'hydrogène et de un atome d'oxygène, ce qui donne pour la formule atomique de l'eau,

$$H^2O.$$

Cette hypothèse, quelque séduisante qu'elle soit, n'ajoute rien aux notions qui précèdent, et c'est pour cette raison que nous adoptons de préférence la notation des équivalents, ceux-ci représentant des rapports de poids qui sont indépendants de toute théorie, de toute hypothèse, et qui seront toujours *vrais*, quelles que soient les surprises réservées à la science.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU.

1° *A l'état solide.*

L'eau peut se présenter à nous dans des limites de température qui sont réalisées journellement sur la terre sous trois états différents : elle peut être solide, liquide ou gazeuse.

En se solidifiant, elle cristallise facilement, et cette circonstance se présente, même lorsque la masse paraît complètement diaphane et amorphe, comme dans un bloc de glace, par exemple. En effet, si, à l'exemple de Tyndall, on dirige un faisceau de lumière solaire ou de lumière électrique à travers une lame de glace homogène et parfaitement transparente, et si l'on projette l'image agrandie sur un écran, on verra se former une multitude d'étoiles à six rayons que l'auteur compare à des corolles régulières à six pétales (fig. 70).

Les rayons calorifiques, absorbés par la glace, détruisant çà et là l'édifice molé-

culaire, mettent en évidence l'admirable structure d'un corps qui se présente à l'œil sous une forme complètement amorphe.

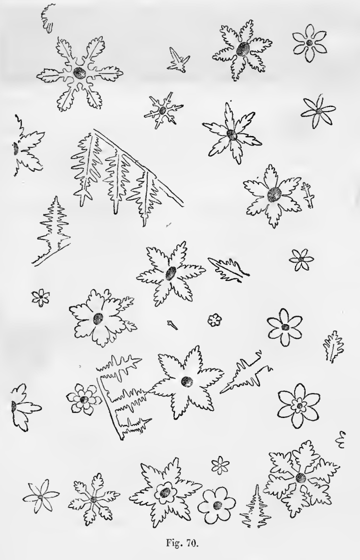


Fig. 70.

L'eau cristallise dans le système rhomboédrique. Tantôt sa forme est celle d'un dodécaèdre de 120°; tantôt celle d'un dodécaèdre isocèle. Lorsqu'elle se congèle lentement sur les vitres pendant l'hiver, on distingue facilement la forme cristalline. La neige est ordinairement constituée par un assemblage de petits cristaux, elle affecte souvent la forme d'étoiles à six rayons, le centre de l'étoile étant quelquefois occupé par une petite lame hexagonale brillante d'où partent les rayons qui divergent de chacun de ses angles (fig. 71).

Lorsque l'on répète l'expérience de Tyndall, on voit se former au centre de chaque fleur de glace un point noir; au moment où cette tache apparaît, il se produit un

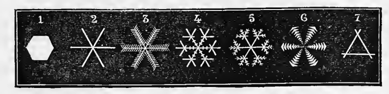


Fig. 71.

son aigu, comme s'il se produisait une rupture au sein de la masse. Cette tache est un vide, vide qui doit nécessairement prendre naissance, car l'expérience démontre que l'eau, en passant de l'état solide à l'état liquide, diminue de volume. En effet, la densité de l'eau liquide étant prise pour unité, celle de la glace est seulement de 0,918, d'après Brunner.

Réciproquement, en passant de l'état liquide à l'état solide, l'eau augmente de volume; et, chose remarquable, le maximum de densité de l'eau est situé exactement, non à zéro, mais à 4°, d'après les expériences de Despretz. Il semble qu'à partir de 4° les molécules commencent à s'orienter, d'où résulte une expansion de volume qui atteint brusquement son maximum au point de congélation.

Cette augmentation de volume explique plusieurs phénomènes dont quelques-uns se passent journellement sous nos yeux pendant l'hiver, tels que :

1° La présence de la glace à la surface des eaux tranquilles. A la vérité, dans des cours d'eau à courant rapide, il se forme parfois au fond du lit des masses de glace spongieuse, adhérentes aux aspérités du sol, et dont la formation est attribuée par Gay-Lussac à l'entraînement rapide de petits glaçons, d'abord formés à la surface et refroidis au-dessous de zéro[1];

2° La rupture des tissus des végétaux, rupture produite par la congélation brusque de l'eau contenue dans leur intérieur, ce qui explique la destruction des plantes pendant les hivers rigoureux;

3° La rupture, en hiver, des pierres *gélives*, pierres qui renferment de l'eau interposée dans leur masse; celle des carafes, des fontaines, des tuyaux de conduite des eaux, lorsque ceux-ci ne sont pas situés profondément dans le sol, etc.;

4° La rupture des métaux et des alliages les plus résistants. C'est ainsi que l'on peut briser des canons de bronze en les remplissant d'eau et en les exposant ensuite, après les avoir hermétiquement fermés, à l'action d'une basse température.

L'eau, comme la plupart des autres corps, peut éprouver le phénomène de la surfusion, c'est-à-dire être refroidie au-dessous de zéro, sans qu'il y ait solidification; on peut alors la comparer à une dissolution sursaturée. A la vérité, les circonstances dans lesquelles le phénomène se produit sont difficilement réalisables : il faut que l'eau soit purgée d'air et qu'elle soit mise à l'abri de toute agitation. La température peut alors être abaissée jusqu'à 20°, sans qu'il y ait congélation. Le moindre mouvement vibratoire, l'introduction dans le liquide de la plus petite

1. Gay-Lussac, *Annales de physique et de chimie*, t. LXIII, p. 359, 1836.

parcelle de glace, suffit pour déterminer la solidification, et la température remonte à zéro.

L'eau qui tient des sels en dissolution se congèle d'autant plus difficilement que la solution est plus concentrée. C'est l'eau pure qui se prend en premier lieu, tandis que les sels restent dans l'eau mère.

Puisque le refroidissement est une cause de l'écartement des centres moléculaires et produit, à partir de 4°, une augmentation de volume, il est évident *à priori* qu'une pression énergique doit contrarier cet effet physique et tendre à maintenir l'eau à l'état liquide; il en résulte que le point de fusion de l'eau doit être abaissé par la pression.

Cette conclusion a été expérimentalement vérifiée en Angleterre par W. Thomson. Que l'on soumette graduellement à la presse, entre deux montants, un bloc de glace transparent et à zéro, on verra bientôt apparaître des bandes obscures qui ne seront autre chose que des couches liquéfiées (fig. 72).

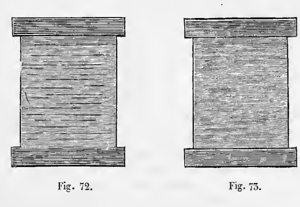


Fig. 72. Fig. 73.

Elles apparaissent d'abord au centre de la masse; puis, à mesure que la pression augmente, les anciennes bandes s'étendent; de nouvelles couches sombres prennent naissance, de telle sorte que la colonne entière ne tarde pas à être sillonnée de stries, lorsqu'on les examine de profil, mais qui prennent l'apparence d'amas quand on les examine obliquement (fig. 73).

Comme tous les corps qui fondent, la glace absorbe dans ce changement d'état une grande quantité de chaleur. D'après la Provostaye et Desains, 1 kilogramme de glace à zéro exige pour fondre une quantité de chaleur égale à celle qui suffirait pour élever le même poids d'eau liquide de zéro à 79°, le mélange se liquéfiant complètement et la température restant à zéro.

2° *A l'état liquide.*

L'eau pure est inodore et insipide; en couches minces, elle est incolore; mais vue en masse, elle présente une teinte verdâtre.

De zéro à 4°, son volume diminue; puis, à partir de 4°, il augmente graduellement jusqu'au point d'ébullition.

D'après Despretz, à 8°, le volume de l'eau est sensiblement le même qu'à zéro.

Voici, d'après ce physicien, une table qui donne la valeur de la dilatation jusqu'à 100°.

Température.	Volume.	Température.	Volume.	Température.	Volume.	Température.	Volume.	Température.	Volume.
4°	1,0000000	24°	1,00271	44°	1,00938	64°	1,01913	84°	1,03156
5°	1,0000082	25°	1,00293	45°	1,00985	65°	1,01967	85°	1,03225
6°	1,0000309	26°	1,00321	46°	1,01020	66°	1,02025	86°	1,03295
7°	1,0000708	27°	1,00345	47°	1,01069	67°	1,02085	87°	1.03361
8°	1,0001216	28°	1,00374	48°	1,01109	68°	1,02144	88°	1,03430
9°	1,0001879	29°	1,00403	49°	1,01457	69°	1,02200	89°	1,035
10°	1,0002664	30°	1,00433	50°	1,01205	70°	1,02255	90°	1,03566
11°	1,0003598	31°	1,00463	51°	1,01248	71°	1,02315	91°	1,03639
12°	1,0004723	32°	1,00494	52°	1,01297	72°	1,02375	92°	1,03710
13°	1,0005862	33°	1,00525	53°	1,01345	73°	1,02440	93°	1,03782
14°	1,0007146	34°	1,00555	54°	1,01395	74°	1,02499	94°	1,03852
15°	1,0008751	35°	1,00593	55°	1,01445	75°	1,02562	95°	1,03925
16°	1,0010215	36°	1,00624	56°	1,01495	76°	1,02631	96°	1,03999
17°	1,0012067	37°	1,00661	57°	1,01547	77°	1,02694	97°	1,04077
18°	1,00139	38°	1,00699	58°	1,01597	78°	1,02761	98°	1,04153
19°	1,00158	39°	1,00734	59°	1,01647	79°	1,02823	99°	1,04228
20°	1,00179	40°	1,00773	60°	1,01698	80°	1,02885	100°	1,04315
21°	1,00200	41°	1,00812	61°	1,01752	81°	1,02954		
22°	1,00222	42°	1,00853	62°	1,01809	82°	1,03022		
23°	1,00244	43°	1,00894	63°	1,01862	83°	1,03090		

Toujours d'après Despretz, les dissolutions aqueuses, salines ou alcalines, acides ou alcooliques, présentent également le maximum de densité.

Ce maximum de densité, au voisinage de 4°, est singulièrement favorable à l'existence des êtres qui vivent au sein des eaux : pendant que les couches supérieures des rivières et des lacs sont à zéro, les couches inférieures se trouvent à une température plus élevée et plus favorable au développement des êtres vivants.

L'eau jouit de la propriété de dissoudre un grand nombre de corps solides, liquides ou gazeux.

Elle dissout plus ou moins la plupart des gaz; elle renferme alors à l'état de dissolution les éléments de l'air atmosphérique. Lorsque cette dernière condition n'est pas remplie, elle n'est plus potable, et les poissons ne peuvent plus y vivre. Voici un tableau qui indique la solubilité de quelques gaz dans l'eau.

SOLUBILITÉ DES GAZ DANS L'EAU.

Coefficients d'absorption calculés pour 0, 4°, 10°, 15° et 20°
(Bunsen et Carius).

NOMS DES GAZ.	0°	4°	10°	15°	20°
Air	0,02471	0,02237	0,01953	0,01795	0,01704
Azote	0,02835	0,01848	0,01607	9,01478	0,01403
Hydrogène	0,01930	0,01930	0,01930	0,01930	0,01930
Oxygène	0,04114	0,0371	0,03250	0,02989	0,02838
Acide carbonique	1,7987	1,5126	1,1847	1,002	0,9014
Oxyde de carbone	0,03287	0,02987	0,02635	0,02432	0 02312
Protoxyde d'azote	1.3052	1,1346	0,9196	0,7778	0,67
Gaz des marais	0,05449	0,04993	0,04372	0,03909	0,03499
Gaz oléfiant	0,2568	0,2227	0,1837	0,1615	0,1488
Hydrure d'éthylène	0,0874	0,0748	0,0599	0,0508	0,0447
Hydrure de butylène	0,03147	0,0277	0,02355	0,02147	0,02065
Hydrogène sulfuré	4,3706	4,0442	3,5858	3,2326	2,9053
Acide sulfureux	79,489	69,828	56,647	47,276	39,374
Ammoniaque	1049,6	941,9	812,8	727,2	654,

D'après ce tableau, on voit que le coefficient d'absorption d'un gaz diminue graduellement avec la température. Il y a parfois des anomalies, mais elles ne sont qu'apparentes. C'est ainsi que la solubilité du chlore augmente jusqu'à 8°; cela tient à ce que ce gaz se combine à l'eau pour former un hydrate solide qui répond à la formule

$$Cl + 10\,Aq,$$

hydrate peu stable qui se détruit au-dessus de 8°.

Lorsqu'il y a simplement dissolution, sans combinaison, ce qui est le cas ordinaire, on peut toujours chasser complètement le gaz, soit dans le vide, soit par l'action de la chaleur. Ainsi de l'eau chargée d'acide carbonique, d'oxygène, d'azote, etc., laisse dégager ces gaz à l'ébullition ou sous la cloche de la machine pneumatique. Cette propriété est souvent mise à profit dans l'analyse.

Il en est tout autrement lorsque le gaz contracte une combinaison avec l'eau, car les mêmes moyens physiques ne peuvent plus opérer, le plus souvent, la séparation. Une dissolution chlorhydrique perd bien du gaz quand on la chauffe, mais à partir d'un certain degré, elle passe intégralement à la distillation.

En résumé, on peut dire, d'une manière générale, que les gaz sont d'autant plus solubles dans l'eau que la température est plus basse.

Au contraire, la solubilité des liquides et des solides, à peu d'exceptions près, croît avec la température.

Dans l'état actuel de la science, la dissolution d'un corps solide dans l'eau doit être considérée comme un changement d'état; or, ce qu'il y a de caractéristique dans les changements d'état, ce sont les phénomènes thermiques qui les accompagnent. L'expérience démontre que la dissolution simple d'un solide dans l'eau est

toujours corrélative d'un abaissement de température, phénomène qui doit être attribué :

1° Au changement d'état, analogue à la fusion ;

2° A l'écartement des molécules, résultat nécessaire de leur pénétration réciproque.

L'eau dissout un grand nombre d'acides minéraux et organiques, les alcalis, les matières sucrées, gommeuses et mucilagineuses, l'albumine, la gélatine, un grand nombre de principes immédiats divers, retirés des végétaux et des animaux.

Les formiates et les acétates sont solubles dans l'eau. Il en est de même des azotates, à l'exception de ceux qui sont décomposés par ce liquide, comme ceux de bismuth et d'antimoine; des chlorures, excepté ceux d'argent et des sels de mercure au minimum ; des sulfates, excepté ceux de baryte et de plomb ; des phosphates, excepté ceux d'argent et de plomb, etc.

Les oxalates alcalins sont solubles ; la plupart des autres sont insolubles ou peu solubles.

Le vin, la bière, le vinaigre, qui sont formés en grande partie par de l'eau, se comportent à peu près comme cette dernière : la présence d'une petite quantité d'alcool dans les deux premiers, celle de l'acide acétique dans le troisième, modifie légèrement le pouvoir dissolvant.

En général :

1° Les corps très oxygénés sont solubles dans l'eau. C'est ainsi que les premiers termes de la série grasse, les acides formique et acétique, se mêlent à ce véhicule en toute proportion ; à mesure que l'on s'élève dans la série et que l'équivalent augmente, la solubilité diminue, de telle sorte que les termes les plus élevés, c'est-à-dire les moins oxygénés, comme les acides gras proprement dits, sont tout à fait insolubles.

Par contre, les corps peu oxygénés, riches en carbone et en hydrogène, sont de préférence solubles dans l'alcool et dans l'éther; tels sont les carbures d'hydrogène, solubles dans ces deux menstrues, peu ou point solubles dans l'eau.

TABLE DE SOLUBILITÉ DE QUELQUES CORPS DANS 100 P. D'EAU.

NOMS	15°	A l'ébullition.
Acide arsénieux transp..	0,97	10,72
— — opaque.	1,25	12,95
— benzoïque	0,25 (B)	8,33
— borique	3,90	33,67
— citrique.........	133,33	200,
— cyanhydrique	En toute proport.	
— lactique.........	Id.	
— oxalique.........	11,49	100,
— phénique........	1,	»
— succinique.......	5,30 (B)	120,36 (B)
— salicylique.......	0,242 (B)	79,25 (B)
— tartrique	150,	200,
— tannique........	Très soluble.	
Acétate de plomb......	59	»
— basique (tri) ...	Très soluble.	
Arsénite de potass	Soluble.	
— de sodium	0,50	2,
Atropine	0,20	3,53
Azotate d'argent	100,	200,
— baryum.......	5.	35,21
— plomb.........	13,35	»
— potassium	25,32	335,
— sodium........	54,95	217,39
— strontium	20,	200,
Baryte cristallisée	4,	10,
Brome...............	3,25	»
Bromoforme..........	Très peu soluble.	
Borate de soude prism..	8,33	50,
Bromure de potassium..	Très soluble.	
Brucine.............	0,12	0,20
Caféine..............	2,	très solub.
Camphre	0,10	»
Carbonate de potasse...	108,69	»
— (bi)...	25,	80,
Bicarbonate de sodium..	7,69	Décomp.
Chaux	0,128	0,057
Chlorate de potasse....	6,03	60,24
— de sodium....	33,30	»
Chloroforme	1,	»
Chlorure ferrique	Très soluble.	
— mercurique...	6,57 (10°)	53,96
— de potassium..	33,50	59,52
— de sodium....	35,84	40,48
— de zinc	En toute proport.	
Chlorhydrate d'AzH^3...	36,76	100,
— de morphine.	5,60	100,

NOMS.	15°	A l'ébullition.
Bichromate de potasse..	10,	»
Cinchonine...........	Extrêm. peu soluble.	
Codéine.............	1,26	58,8
Conicine.............	1,	»
Cyanure de mercure...	5,47	37,
— de potassium..	Très soluble.	
— jaune de potass.	29,22	100,
— rouge de potass.	2,63	122.
Digitaline	Extrêm. peu soluble.	
Essence d'amandes am..	3,33	»
Iode...............	0,02	»
Iodoforme	Extrêm peu soluble.	
Iodure de potassium ...	140,	222,
Lactate de zinc......	1,66	16,6
Morphine cristallisée...	0,001	0,20
Oxalate (bi) de potasse.	2,5	18,
Permanganate de potass.	6,6	»
Phosphate de sodium...	25,	50,
Quinine.............	0,0495	0,1314
Salicine............	5,6 (18°)	Très solub.
Strychnine...........	0,015 (16°)	0,04
Sucre (saccharose).....	66,5 (12°)	71 (45°)
Sulfate d'alum. et pot ..	5,45	133,33
— de chaux.......	0,22	0,22
— de cuivre crist..	25,	50,
— de fer cristallisé.	50,	133,3
— de magnésie ...	32,76	72,
— de potassium ...	10,57	26,52
— de sodium......	48,13	214,28
— de zinc	40,	»
— de quinine......	0,15	3,25
— de bisulf. id....	9,10	»
Sulfite de sodium	25,	60,
Sulfures potassiques ...	Très soluble.	
— sodiques......	Id.	
Tannate de quinine....	Peu soluble.	
Tartrate d'antimoine et potasse....	7,14	53,19
— de potasse neut.	25,	En toute p.
— — acide.	0,40	6,66
— borico-potassiq.	133,3	400,
— de pot. et soude.	40,	»
Urée...............	100,	»
Valérianate d'ammoniaq	Très soluble.	
— de quinine..	0,9	2,04
Vératrine............	»	0,01

(B) Déterminations faites par l'auteur.

D'après ce tableau, on voit que, règle générale, la solubilité augmente avec la température.

Lorsque l'on compare entre elles les valeurs de solubilité d'un même corps dans l'eau à diverses températures, on trouve qu'elles peuvent être exprimées tantôt par des lignes droites, tantôt par des courbes régulières, présentant parfois des points singuliers.

Les solubilités des sulfates de potasse ou de zinc, des chlorures de potassium et de baryum, qui croissent proportionnellement à la température, sont représentées par des lignes droites; celles des azotates, qui croissent plus rapidement que la température, sont représentées par des courbes dont la convexité est tournée vers la ligne des abscisses. Le chlorure de sodium, dont la solubilité est peu influencée par la chaleur, donne une ligne peu inclinée sur l'axe des abscisses, etc.

La proportion de sulfate de soude qui se dissout dans 100 p. d'eau augmente rapidement jusqu'à 33°, puis diminue brusquement au-dessus de cette température; il y a donc à 33° un point singulier qui correspond à un maximum de solubilité.

J'ai démontré que les courbes de solubilité dans l'eau des acides salicylique et benzoïque (fig. 10) peuvent être exprimées, en fonction de la température, par des formules qui représentent des paraboles, jusqu'au voisinage de 35°. C'est ainsi que la solubilité de l'acide salicylique est représentée par l'équation suivante :

$$x = 0,002\,(t^2 + 10t + 750).$$

Sans doute que des relations analogues s'appliquent à la solubilité de beaucoup d'autres corps. Il y a là de nombreuses recherches à faire et cette question de la solubilité des corps dans l'eau mériterait d'être reprise dans un travail d'ensemble.

Lorsque l'eau tient en dissolution certaines substances, elle est susceptible d'éprouver des phénomènes de sursaturation contre lesquels il faut se mettre en garde dans la détermination des solubilités. A 11°, par exemple, 100 p. d'eau dissolvent 26 p. de sulfate de soude et 210 p. à 103°; il semble donc que cette dernière solution, ramenée à 11°, laissera déposer 184 p. de sel ; mais dans une ampoule fermée, la solution pourra rester limpide à la température ordinaire, même après une agitation prolongée: il suffit ordinairement de casser la pointe pour que la cristallisation ait lieu.

En tout cas, elle se produit brusquement lorsque l'on touche la solution avec une parcelle de sulfate de soude cristallisé.

3° *Vapeur d'eau.*

L'eau, qui est si abondamment répandue à la surface de la terre, émet continuellement des vapeurs, même aux températures les plus basses ; aussi la vapeur d'eau fait-elle partie constituante de l'air atmosphérique. Comme tous les liquides volatils, elle se vaporise instantanément dans le vide, et fournit dans un temps très court toute la vapeur qu'elle est susceptible de donner dans les conditions de l'expérience ; elle acquiert alors une tension maxima qu'elle ne peut dépasser dans aucun cas, tant que la température reste constante.

D'après Cagniard-Latour, quand on la chauffe graduellement au rouge sombre dans des tubes en verre très épais, purgés d'air et fermés à la lampe, elle se ré-

duit en vapeur dans un espace qui n'est que quatre fois plus grand que son volume primitif. L'eau à zéro, en se vaporisant, augmente environ de 1700 fois son volume. Elle est alors sous forme d'un fluide élastique, incolore et inodore, plus

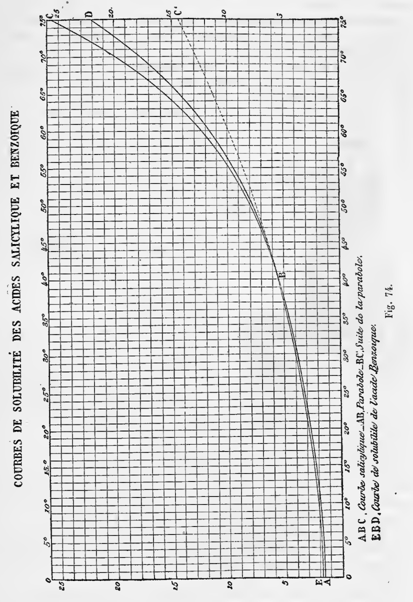


Fig. 74.

léger que l'air, puisque sa densité, rapportée à ce dernier pris pour unité, est égale à 0,622.

L'eau, sous la pression normale, entre en ébullition à une température qui correspond au centième degré de l'échelle thermométrique. Mais l'ébullition n'a lieu

dans ces conditions qu'autant que l'eau renferme en dissolution une certaine quantité de gaz. En effet, d'après les recherches très précises des physiciens modernes, chaque bulle de vapeur qui se forme au sein de la masse a pour origine une petite bulle de gaz, ordinairement d'air, de telle sorte qu'une très petite quantité de bulles suffirait pour alimenter l'ébullition. Théoriquement, en l'absence de tout gaz, l'ébullition pourra être retardée indéfiniment, c'est-à-dire jusqu'à la vaporisation totale du liquide.

On s'explique dès lors l'efficacité des poussières métalliques, du sable, des fils de platine, d'un petit morceau de charbon, chacun de ces corps apportant nécessairement à l'eau une petite quantité d'air.

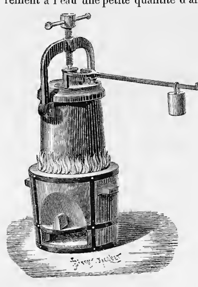


Fig. 75.

D'autre part, la température de l'ébullition varie avec la pression ; en augmentant celle-ci graduellement, on retarde de plus en plus le point d'ébullition. Cette expérience se fait au moyen de la marmite de Papin (Fig. 75), sorte de cylindre métallique, fermé par un couvercle qui est fixé par une vis de pression.

Ce couvercle est percé d'un petit orifice qu'on recouvre d'un morceau de carton maintenu par le poids d'un levier, mobile à son extrémité. Un poids peut se mouvoir sur le bras de levier.

Lorsque l'on chauffe l'appareil au-dessus de 100°, si l'on détourne le levier, la vapeur s'échappe avec violence par l'ouverture 3, en formant un jet de plusieurs mètres de hauteur.

La marmite de Papin, convenablement modifiée, peut servir à augmenter l'action dissolvante de l'eau ; à transformer l'osséine des os en gélatine, d'après le système de d'Arcet, etc.

Réciproquement, à mesure que la pression diminue, le point d'ébullition s'abaisse graduellement. Ce résultat est obtenu, par exemple, lorsque l'on s'élève sur les montagnes : sur le mont Blanc, l'eau bout à 84°,9. L'abaissement du point d'ébullition est de 1° environ pour 325 mètres. De la température à laquelle l'eau bout, on peut donc approximativement déduire la hauteur du lieu d'observation.

L'eau, pour se transformer en vapeur, exige environ 5 fois et demie plus de chaleur que pour élever sa température de zéro à 100°; en d'autres termes, 1 kilog. de vapeur d'eau à 100°, reçu dans 5 ^{kg}, 5 d'eau à zéro, produit 6 ^{kg}, 5 d'eau à 100°.

Ce principe est utilisé dans l'industrie pour porter à l'ébullition de grandes masses d'eau contenues dans des cuves en bois. Lorsque la vapeur, en se condensant, nuit à l'opération, on la fait circuler dans des tuyaux ou on se sert de vases à double fond.

Il est souvent utile de connaître la tension de la vapeur d'eau à différentes tem-

pératures. Voici, d'après Regnault, le tableau des tensions de la vapeur d'eau depuis — 10° jusqu'à 35°.

TABLEAU DES FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU.

Degrés.	Tensions.	Degrés.	Tensions.	Degrés.	Tensions.
	mill.		mill.		mill.
— 10°	2,078	+ 5°	6,534	+ 20°	17,391
9°	2,261	6°	6,998	21°	18,495
8°	2,456	7°	7,492	22°	19,659
7°	2,666	8°	8,017	23°	20,888
6°	2,790	9°	8,574	24°	22,184
5°	3,131	10°	9,165	25°	23,550
4°	3,387	11°	9,792	26°	24,988
3°	3,662	12°	10,457	27°	26,505
2°	3,955	13°	11,062	28°	28,101
1°	4,207	14°	11,906	29°	29,782
0°	4,620	15°	12,699	30°	31,548
+ 1°	4,540	16°	13,635	31°	33,405
2°	5,302	17°	14,421	32°	35,308
3°	5,687	18°	15,359	33°	37,410
4°	6,097	19°	16,346	34°	39,565

EAUX DISTILLÉES.

1° *Eau distillée simple.*

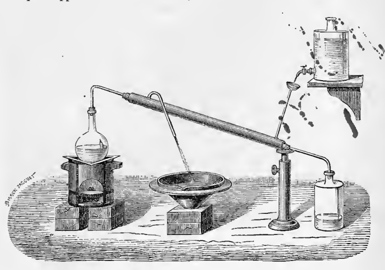
L'eau qui se rencontre à la surface de la terre ou dans les profondeurs du sol n'est jamais pure. Elle renferme toujours, à l'état de dissolution, un nombre variable de matières étrangères : les unes gazeuses et volatiles, comme l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, l'azotate et le carbonate d'ammoniaque, etc.; les autres fixes. comme les sels à base de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, de fer, d'alumine, etc. La distillation offre un moyen très simple de se débarrasser de ces dernières. Ce procédé n'était pas absolument inconnu des anciens, ainsi qu'en témoigne le passage suivant d'Alexandre d'Aphrodisie, l'un des commentateurs d'Aristote : « On rend l'eau de mer potable en la chauffant dans des vases placés sur le feu, et en recevant les vapeurs condensées dans des récipients. »

Pour obtenir l'eau distillée simple, on chauffe dans un alambic de l'eau de source ou de rivière ; on essaye de temps en temps le produit condensé avec les réactifs ci-après, et on ne le recueille définitivement que lorsqu'il est sans action sur eux. On arrête l'opération lorsqu'il ne reste plus dans la cucurbite que le quart environ de la quantité d'eau qu'on y a introduite.

Les corps volatils dissous, comme l'acide carbonique, l'ammoniaque, passent d'abord à la distillation, et c'est pour cette raison qu'il faut d'abord rejeter les premières portions condensées. Il est important, d'autre part, d'arrêter l'opération lorsque les trois quarts du liquide ont passé à la distillation, car en poussant l'action jusqu'au bout, l'eau pourrait devenir impure, ce qui aurait lieu, par exemple, s'il y avait du chlorure de magnésium ou des matières organiques.

Lorsque l'eau primitive est ammoniacale, on peut ajouter dans la cucurbite, comme on l'a proposé, du phosphate de magnésie pour fixer l'ammoniaque. L'addition d'un peu de lait de chaux a été conseillée pour fixer l'acide carbonique.

Lorsque l'on ne veut préparer qu'une petite quantité d'eau distillée, on peut se servir du petit appareil distillatoire de Gay-Lussac (Fig. 76).



Fig, 76.

On a fait la remarque que l'eau distillée dans des appareils de verre est parfois légèrement alcaline, l'eau bouillante attaquant le verre de mauvaise qualité.

Dans certains pays, aux États-Unis par exemple, on remplace souvent l'eau distillée par l'eau qui provient de la fusion de la glace, celle-ci étant sensiblement exempte de chlorures et de sulfates ; mais il est plus sûr, dans les laboratoires, d'avoir recours à l'emploi de l'eau distillée. Même celle qui est préparée avec le plus grand soin n'est pas toujours absolument pure. Pour l'obtenir telle, il faut recourir au procédé de Stas :

1° Distiller l'eau sur du permanganate très alcalin de potassium ;

2° Redistiller le produit sur du sulfate d'alumine.

On recueille alors une eau qui ne renferme plus trace de matières organiques ou d'ammoniaque, et c'est à cet état qu'on l'emploie pour faire des liqueurs décimes d'argent.

Dans la pratique ordinaire, l'eau distillée simple suffit à tous les besoins, et ce n'est qu'exceptionnellement qu'on doit recourir au procédé de Stas.

L'eau distillée est suffisamment pure quand elle est neutre et qu'elle ne forme pas de précipité avec les réactifs suivants :

1° L'eau de chaux ou de baryte, le sous-acétate de plomb, qui décèlent la présence de l'acide carbonique ;

2° Les sels de baryte, qui indiquent la présence des sulfates ;

3° L'azotate d'argent, qui donne un précipité insoluble avec les chlorures ;

4° L'oxalate d'ammoniaque, le réactif par excellence des sels de chaux ;

5° L'acide sulfhydrique ou les sulfures alcalins, indiquant la présence des métaux proprement dits;

6° Le sublimé ou le chlorure d'or, qui donne un trouble en présence des matières organiques. C'est ainsi qu'à l'ébullition l'eau prend une teinte brune avec le chlorure d'or, par suite de la réduction de ce dernier.

Enfin, l'eau distillée ne doit laisser aucun résidu appréciable quand on l'évapore dans une capsule de platine.

2° *Eaux distillées médicamenteuses.*

Sous le nom d'*Eaux distillées médicamenteuses*, ou simplement d'*Hydrolats*, on désigne de l'eau chargée par la distillation des principes volatils contenus dans les végétaux.

Ces préparations ont été imaginées par les Arabes, et on peut dire que les Modernes ont soumis à ce genre d'investigation toutes les substances végétales et animales; mais l'expérience ayant démontré l'inutilité de cette opération pour ces dernières et même pour la plupart des premières, on ne l'applique qu'aux végétaux qui sont susceptibles de fournir quelque principe actif à la distillation.

Les anciens, à l'aide de l'eau, obtenaient à la distillation : l'esprit recteur, les eaux essentielles et les eaux distillées proprement dites.

Que l'on place, dit Baumé, dans le bain-marie d'un alambic, des sommités fleuries de thym avec une petite quantité d'eau, et que l'on distille de manière à recueillir seulement 12 à 15 grammes de produit, on aura l'*esprit recteur;* en continuant la distillation jusqu'à siccité, on obtiendra l'*eau essentielle*. Ces préparations, que l'on considérait autrefois comme très actives, en raison de la présence d'un principe spécial universellement répandu dans la nature et soluble dans l'eau, sont maintenant tombées dans l'oubli.

Les principes végétaux qui passent à la distillation sont très variés, mais parmi eux, ce sont les huiles essentielles qui occupent le premier rang; indépendamment de ces dernières, on peut rencontrer dans les hydrolats: des acides de la série grasse, comme les acides formique, acétique, propionique, valérianique; de l'acide cyanhydrique, dans l'eau de laurier-cerise par exemple; de l'acide cinnamique, dans l'eau de cannelle; de l'acide benzoïque, dans l'eau distillée d'amandes amères; plus rarement de l'ammoniaque, comme l'a remarqué Vauquelin dans l'eau de poivre; ou même des ammoniaques composées, comme dans l'eau distillée du *Chenopodium vulvaria*.

Enfin, les hydrolats contiennent le plus souvent des principes spéciaux, encore mal connus, et qui varient nécessairement suivant la nature des plantes sur lesquelle on opère. En effet, même les plantes dites *inodores*, distillées avec de l'eau, ne donnent pas un produit privé de tout principe organique; c'est ainsi qu'au commencement du siècle, Deluncl a démontré que l'eau distillée de bourrache se trouble par l'ammoniaque et prend une couleur violette par l'acide nitrique; que l'eau de morelle développe à chaud une odeur vireuse et laisse un notable résidu par une évaporation ménagée. D'autre part, Dubuc a fait la remarque que les eaux distillées de plantes inodores se congèlent à des températures différentes; celles de laitue et de pourpier avant celle de pavot; et, à une température plus basse encore

celles de plantain et de chicorée, preuve évidente que ces préparations ne sont pas formées d'eau pure, comme on l'a cru pendant longtemps.

ROLE DE L'EAU DANS L'ÉLECTROLYSE.

Au commencement du siècle, Carlisle et Nicholson, en faisant passer un courant électrique dans de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, découvrirent que l'on obtenait 2 volumes d'hydrogène au pôle négatif et 1 volume d'oxygène au pôle positif.

A la suite de cette expérience remarquable, on admit que l'eau était décomposée par le courant en oxygène et en hydrogène. Mais quel est le rôle de l'acide sulfurique? On se contenta de dire vaguement que l'acide rendait l'eau conductrice et que la décomposition était d'autant plus difficile que l'eau s'approchait davantage de l'état de pureté.

Ces interprétations sont complètement erronées : l'eau, dans les électrolyses, n'est pas décomposée par le courant électrique. Voici comment on peut démontrer cette proposition en s'appuyant exclusivement sur les faits.

Soit un vase divisé exactement en deux parties égales par une cloison imperméable, en verre par exemple, et percée d'une ouverture suffisante pour laisser passer le courant, mais assez petite pour s'opposer au mélange des liquides contenus dans chaque compartiment. L'appareil est disposé de manière à recueillir à volonté les gaz qui se dégagent à l'un ou l'autre pôle, comme l'indique la figure ci-contre (fig. 77). L'eau étant acidulée avec de l'acide sulfurique, on recueille l'hydrogène. Soit P son poids.

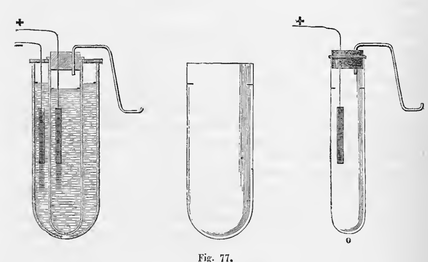


Fig. 77.

L'expérience terminée, on soumet à l'analyse les liquides contenus dans chaque compartiment. On observe alors, et c'est là le point capital, que l'acide contenu dans le compartiment positif a augmenté d'une certaine quantité α, tandis que le

compartiment négatif a perdu précisément la même quantité d'acide, de telle sorte que l'acide électrolysé est égal à 2 α; or l'expérience démontre que cette somme renferme exactement une quantité d'hydrogène rigoureusement égale à $\frac{P}{5}$. On en conclut que le corps qui se décompose est $SO^5\,3HO$.

On ne peut faire que deux hypothèses pour expliquer ce résultat :

1° L'eau et l'acide sulfurique monohydraté sont décomposés simultanément :

$$S^2H^2O^2 = \underbrace{S^2O^6 + O^2}_{\text{Pôle P}} + \underbrace{H^2.}_{\text{Pôle N}}$$
$$H^2O^2 = O^2 + H^2.$$

2° Le courant décompose un groupement moléculaire qui répond à la formule $SO^5\,3HO$ ou mieux $S^2H^2O^8\,2\,H^2O^2$:

$$S^2H^2O^8 2H^2O^2 = \underbrace{S^2O^6 + 2O^5}_{\text{Pôle P}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Pôle N.}}$$

Les faits suivants démontrent que la deuxième hypothèse est seule admissible. Lorsque l'on opère avec des courants d'une intensité variable sur des liquides compris entre SHO^4, 3Aq et SHO^4, 125Aq, c'est-à-dire en présence d'une quantité croissante d'eau, le rapport précédent se vérifie toujours rigoureusement, ce qui n'aurait pas lieu si l'eau et l'acide s'électrolysaient d'une manière indépendante. Observons en outre que le groupement moléculaire $S^2H^2O^8\,2H^2O^2$ n'est pas tout à fait hypothétique, puisqu'il a déjà été déduit du phénomène de contraction maximum que l'on observe quand on ajoute une molécule d'eau à un équivalent d'acide sulfurique.

Indépendamment de la formation de l'oxygène, il se produit quelques réactions secondaires, comme la production d'un peu d'ozone et d'eau oxygénée, celle d'une petite quantité d'acide persulfurique quand on opère sur des solutions concentrées.

Remplaçons maintenant l'acide sulfurique par l'acide azotique : l'expérience démontre que le courant porte exclusivement son action sur le groupement $AzO^5\,2H^2O^2$:

$$AzO^5 2H^2O^2 = \underbrace{(AzO^5 + 2O^2)}_{\text{Pôle P}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Pôle N}}.$$

Tous les chimistes admettent l'existence du composé $AzO^5\,2H^2O^2$, bien qu'il ne cristallise pas. L'action du courant démontre que ce groupement persiste, même dans une solution très étendue.

L'acide oxalique subit une décomposition analogue :

$$C^4H^2O^8H^2O^2 = \underbrace{(2C^2O^4 + O^2)}_{\text{Pôle P}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Pôle N.}}$$

Comme il ne se dégage que de l'acide carbonique pur au pôle positif pendant toute la durée de l'expérience, on en conclut que les 2 molécules d'oxygène mises en liberté dans le compartiment positif, détruisent une quantité correspondante d'acide dans ce compartiment,

$$2\,(C^4H^2O^8H^2O^2) + 2O^2 = 4C^2O^4 + 4H^2O^2$$

En effet, l'expérience démontre que, contrairement à ce qui a lieu pour l'acide sulfurique, c'est le pôle positif qui s'appauvrit le plus; en déterminant les quantités d'acide qui sont détruites à chaque pôle, on trouve que ces quantités sont rigoureusement entre elles comme 1 : 3 [1], rapport qui est d'accord avec les équations précédentes :

Perte d'acide { 1° au pôle N. . . par le courant. . . . . 1 molécule
2° au pôle P { par le courant. . . . . 1 molécule
par la combustion. . . 2 molécules }

Lorsque l'on remplace l'acide oxalique par l'acide formique, on ne recueille que de l'acide carbonique au pôle positif pendant toute la durée de l'expérience. On ne peut faire que trois hypothèses pour expliquer ce résultat :

1° L'acide formique, $C^2H^2O^4$, se décompose seul :

$$2(C^2H^2O^4) = \frac{2(C^2HO^3+O)}{\text{Pôle P}} + \frac{H^2}{\text{Pôle N}}$$

Au pôle positif, on a ensuite par hydratation et par combustion :

$$2(C^2HO^3+O) = C^2O^4+C^2H^2O^4$$

2° L'eau est seule décomposée :

$$H^2O^2 = H^2+O^2;$$

L'oxygène se portant alors sur une molécule d'acide formique pour y déterminer l'oxydation :

$$C^2H^2O^4+O^2 = C^2O^4+H^2O^2.$$

3° L'eau et l'acide se décomposent simultanément :

$$2(C^2HO^3+O) + O^2 = 2C^2O^4+H^2O^2.$$

Soit α la quantité d'acide décomposé.

Dans la première hypothèse, la perte, nulle dans le compartiment positif, sera égale à $\frac{\alpha}{2}$ dans le compartiment négatif.

Dans la seconde, elle sera nulle dans le compartiment négatif, égale à α au pôle positif.

Enfin, dans le 3e cas, elle sera égale à $\frac{\alpha}{2}$ dans chaque compartiment.

L'expérience démontre que la perte est *nulle* dans le compartiment positif: l'eau n'est donc pas décomposée par le courant.

En remplaçant les acides, soit minéraux, soit organiques, par des alcalis ou même des sels, on arrive exactement aux mêmes conclusions.

Il y a plus : lorsque l'acide n'est pas susceptible de l'électrolyser, la décomposition est nulle. C'est ce que l'on observe lorsque l'on cherche à électrolyser de l'eau acidulée avec de l'acide borique pur : même en rapprochant les électrodes à une faible

1. Bourgoin, *Journal de pharmacie et de chimie*. t. XII, p. 8, 1870.

distance, il ne se dégage aucune bulle gazeuse, bien que la solution soit fortement acide.

On peut conclure de ce qui précède que l'eau n'est pas un électrolyte.

Toutefois, si l'eau n'est pas décomposée par le courant, elle joue un rôle important dans plusieurs phénomènes secondaires.

C'est ainsi que dans l'électrolyse des alcalis et des sels alcalins, elle est décomposée par le métal mis en liberté dans le compartiment négatif :

$$S^2K^2O^8 = \frac{S^2O^6+O^2}{\text{Pôle P}} + \frac{K^2}{\text{Pôle N}},$$

Au pôle négatif, on a ensuite :

$$K^2 + 2H^2O^2 = 2KHO^2 + H^2.$$

Ainsi, tandis que dans le compartiment positif, l'oxygène qui se dégage provient directement du sulfate de potassium, l'hydrogène que l'on obtient à l'autre pôle tire son origine de l'eau.

Avec les acides minéraux, et même avec beaucoup d'acides organiques stables, comme les acides benzoïque et camphorique, l'eau joue le rôle de corps hydratant :

$$S^2H^2O^8 = (S^2O^6+O^2) + H^2;$$

Au pôle positif :

$$(S^2O^6+O^2) + H^2O^2 = S^2H^2O^8 + O^2.$$

On s'explique dès lors aisément pourquoi, dans une eau acidulée par l'acide sulfurique, on retrouve à la fin de l'opération toute la quantité d'acide ajoutée primitivement.

Toutefois, lorsque l'on électrolyse des solutions concentrées d'acide sulfurique, il se forme, d'après M. Berthelot, une petite quantité d'acide persulfurique, corps qui avait été confondu jusque-là avec l'eau oxygénée ou avec la substance hypothétique désignée sous le nom d'antozone.

ROLE PHYSIQUE DE L'EAU DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES.

'eau intervient dans presque toutes les actions qui se passent à la surface de la terre. A l'origine, alors que notre planète était à l'état incandescent, elle ne pouvait y exister que sous forme de vapeur; dès que la condensation est devenue possible, sa température était très-élevée et son pouvoir dissolvant considérable. Ainsi s'explique la formation des couches géologiques stratifiées.

Dès que la vie est devenue possible, l'eau a joué un rôle prépondérant dans la formation des végétaux et des animaux; car les êtres vivants n'ont une existence possible qu'à la condition qu'il s'opère dans leur sein une série ininterrompue de combinaisons et de décompositions chimiques, et ces transformations, ces échanges continuels de matériaux, ne peuvent s'effectuer qu'en présence de l'eau. Bien plus, après la mort, l'eau est encore nécessaire pour désorganiser les tissus, pour restituer à la nature les éléments que la vie leur avait momentanément soustraits. On sait

que les matières organiques les plus altérables se conservent aisément à l'abri de l'humidité, tandis que, sous l'influence de l'eau, il s'y développe des organismes inférieurs qui amènent rapidement la destruction des tissus : le carbone est rejeté dans l'atmosphère à l'état d'acide carbonique, l'hydrogène se combine à l'oxygène pour former de l'eau, etc.

De tous les dissolvants, l'eau est donc le plus important. C'est sous son influence que se produisent la plupart des doubles décompositions, réactions qui ont lieu d'après les lois de Berthollet, l'un des corps qui prend naissance pouvant, par exemple, se soustraire aux forces qui le sollicitent par son insolubilité ou sa volatilité. On observe même que certaines réactions, en présence de l'eau, se font autrement qu'à une température élevée : la calcination d'un mélange de sulfate de baryum et de chlorure de calcium donne du sulfate de chaux, tandis que ce dernier sel, en solution aqueuse, donne du sulfate de baryum avec un sel de baryte. A une haute température, on sait que la silice ou l'acide borique s'empare de la soude contenue dans le sulfate de soude, alors qu'une solution de borate ou de silicate de soude est décomposée par l'acide sulfurique.

Il n'y a pas jusqu'à la proportion d'eau qui n'exerce parfois une influence capitale sur le résultat d'une réaction : du chlorure d'antimoine, par exemple, tombe en déliquium à l'air, sans qu'il se manifeste d'autre phénomène ; ajoute-t-on maintenant à la solution une plus grande quantité d'eau, on obtient un précipité blanc d'oxychlorure d'antimoine, la poudre d'algaroth des anciens chimistes. Une solution neutre et concentrée de borate de soude, traitée par l'azotate d'argent, donne un précipité blanc de borate d'argent, soluble dans une grande quantité de liquide ; mais une solution étendue ne donne plus, dans les mêmes circonstances, qu'un précipité olivâtre d'oxyde d'argent.

L'eau agit également, comme dissolvant, dans quelques réactions chimiques qui se font lentement au moyen des corps gazeux. Tout le monde sait qu'une lame de fer bien décapée conserve son brillant dans l'air sec ; abandonnée à l'air humide, elle ne tarde pas à se recouvrir de rouille ; cela tient à ce qu'il s'est déposé à sa surface une légère couche d'eau, laquelle tient en dissolution un peu d'air, et c'est l'oxygène dissous qui détermine l'oxydation du métal.

Il y a des cas dans lesquels le rôle de l'eau est encore assez mal connu, bien que ce rôle soit incontestable. — Citons quelques exemples.

L'acide cyanhydrique et l'eau sont miscibles en toute proportion, sans qu'il y ait de modifications apparentes, si ce n'est un abaissement considérable de température qui atteint son maximum lorsque l'on ajoute à 1 équivalent du premier 3 équivalents du second ; en outre, ce phénomène physique se complique d'une contraction de volume qui atteint son maximum dans les mêmes conditions. Cette contraction de volume, corrélative d'un abaissement de température, sans changement d'état apparent, est en opposition avec l'observation générale qui montre que toute contraction de volume est accompagnée d'une élévation de température, tandis qu'une dilatation donne lieu à un abaissement de température.

Le chlorure mercurique, même en poudre impalpable, n'est pas soluble dans l'acide cyanhydrique : le sel se maintient solide dans toute son intégrité et l'acide n'éprouve aucune altération. Que l'on vienne maintenant à verser un peu d'eau sur le mélange, la dissolution se fera immédiatement, avec élévation de température,



circonstance d'autant plus remarquable qu'un sel en se dissolvant produit du froid. Ainsi, en présence de l'eau seulement, le sublimé et l'acide cyanhydrique exercent l'un sur l'autre une action énergique, puisqu'il y a dissolution, élévation de la température, retard apporté dans le point d'ébullition. Et cependant, il ne s'agit ici que d'une simple dissolution, car aucune combinaison chimique nouvelle ne prend naissance.

L'action de l'acide cyanhydrique sur le sublimé est assez puissante pour déterminer, par simple contact, la transformation du chlorure mercureux en chlorure mercurique, et, chose remarquable, la présence de l'eau est encore indispensable pour que cette réaction se manifeste. En effet, versez de l'acide cyanhydrique sur du calomel, il n'y a pas d'action; ajoutez au mélange un peu d'eau, immédiatement une coloration noire apparaît, il y a du mercure de mis en liberté et on constate qu'il s'est formé dans la liqueur du chlorure mercurique :

$$Hg^2Cl + CyH = Hg + HgCl + CyH.$$

Ce n'est pas seulement dans l'action de l'acide cyanhydrique sur le chlorure de mercure que l'intervention de l'eau est nécessaire : à chaque pas que l'on fait dans l'étude de cet acide, on retrouve cette singulière influence.

La nécessité de la présence de l'eau pour déterminer certaines réactions chimiques n'est pas un fait exceptionnel et spécial à l'acide cyanhydrique, car il existe un grand nombre de phénomènes chimiques qui ne peuvent avoir lieu que sous l'influence de l'eau, sans que l'on puisse s'expliquer d'une manière satisfaisante l'action de ce liquide.

Toutefois, dans beaucoup de cas, on a cru trouver une explication rationnelle en s'appuyant sur des phénomènes de solubilité.

Proust a remarqué, il y a longtemps, que l'acide nitrique, d'une densité de 1,42, n'attaque pas l'étain, mais que si l'on additionne le mélange d'un peu d'eau, l'oxydation se manifeste de suite avec une grande violence.

De son côté, Pelouze a constaté [1] :

1° Que l'acide acétique pur, d'une densité de 1.063, ne décompose pas le carbonate de chaux, alors que la chaux caustique est immédiatement attaquée ;

2° Que les carbonates de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de magnésie, de plomb et de zinc sont décomposés par l'acide acétique cristallisable, mais que la réaction est plus énergique en présence d'un peu d'eau, tandis qu'elle devient nulle quand on dissout l'acide dans plusieurs fois son volume d'alcool absolu ;

3° Que l'alcool anhydre, l'éther sulfurique, l'éther acétique, masquent complètement les propriétés des acides tartrique et racémique, et même des acides les plus puissants : leur dissolution ne rougit pas le papier bleu de tournesol et n'attaque pas un grand nombre de carbonates. C'est ainsi qu'un mélange de 6 parties d'alcool absolu et d'une partie d'acide sulfurique concentré n'agit sur aucun carbonate neutre, mais décompose immédiatement l'acétate de potassium en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide acétique mêlées d'éther acétique.

Dans le même ordre des idées, Chevreul a remarqué que lorsque l'on chauffe

1. Pelouze, *Annales de physique et de chimie*, t. L, p. 314 et 434, 1832.

$0^{gr},20$ de bistéarite de potassium dans 5 grammes d'alcool à 0.792, on obtient une solution qui ne rougit pas le tournesol ; lorsque l'on ajoute à cette solution 5 grammes d'eau, le tournesol passe au rouge, mais il redevient bleu par l'addition de 10 grammes d'eau. Il a constaté, en outre, qu'une solution alcoolique d'acide gras n'agit pas sur le papier de tournesol.

Enfin, d'après Braconnot, l'acide nitrique concentré et bouillant n'a pas d'action sur le marbre blanc, non plus que sur le carbonate de baryum, inertie que l'auteur attribue à l'insolubilité des nitrates correspondants dans l'acide azotique concentré; il explique de la même manière l'indifférence de ce dernier en présence de l'étain, du fer, du plomb et de l'argent, et il attribue à des causes analogues les curieuses observations de Pelouze.

D'après Kuhlmann, un fragment de baryte, récemment calciné, mis en contact avec de l'acide sulfurique au maximum de concentration, n'éprouve aucune altération; le mélange étant exposé à l'air humide, la réaction se déclare brusquement. On la provoque, du reste, instantanément en touchant par un seul point le mélange avec une baguette de verre simplement trempée dans l'eau. Il va sans dire que la baryte et l'acide sulfurique concentré, auquel on a ajouté au préalable une petite quantité d'eau, réagissent immédiatement avec un tel dégagement de chaleur qu'il y a incandescence.

Enfin, Schœnbein a vu que la présence de l'eau est indispensable pour que l'ozone puisse exercer ses puissantes affinités chimiques. Tous les corps qui sont rapidement oxydés par l'ozone restent inaltérés dans une atmosphère ozonée privée d'humidité : le protoxyde de thallium, le thallium métallique, l'argent, l'arsenic, l'iodure de potassium, le cyanure jaune, les acides sulfhydrique et sulfureux, le tannin, le pyrogallalol, les matières colorantes organiques, etc. L'acide sulfureux, par exemple, ne peut être transformé en acide sulfurique qu'à la condition qu'il y ait de l'eau en présence ; l'acide sulfhydrique, qui est si vivement détruit par plusieurs composés oxygénés, notamment par le permanganate de potassium, n'éprouve aucune altération quand l'eau fait défaut. Cette inertie ne peut guère être attribuée à la solubilité de l'ozone dans l'eau, car on sait que cette solubilité est à peu près nulle.

Les exemples qui précèdent sont suffisants pour mettre en évidence l'influence physique de l'eau dans un grand nombre de réactions chimiques.

Lorsqu'un cristalloïde est en solution dans l'eau, et que par un moyen quelconque, par l'évaporation par exemple, on vient à soustraire une partie du dissolvant, il arriveun moment où il se dépose des cristaux qui sont d'autant plus réguliers que l'évaporation a été plus lente. Parfois ces cristaux ne retiennent pas d'eau et on dit qu'ils sont *anhydres*. Si la cristallisation est rapide, un peu d'eau peut rester interposée entre les lamelles, mais cette eau d'*interposition* ne se trouve là qu'accidentellement, puisque l'on peut l'enlever par une simple action mécanique. Mais un grand nombre de sels solubles retiennent de l'eau en cristallisant, et on lui donne alors le nom d'*eau de cristallisation*. Il arrive parfois que cette eau peut être enlevée par une légère élévation de température ; même dans ce cas, on doit admettre qu'elle n'existe plus à l'état d'eau, qu'elle fait partie intégrante de la molécule, de manière à constituer avec le sel un groupement moléculaire unique. La température excerce ici une grande influence ; ainsi, le sulfate de soude est

anhydre quand il se dépose d'une solution dont la température est supérieure à 33°; au-dessous de ce point, il retient 10 équivalents d'eau. Le chlorure de sodium, qui se sépare à l'état anhydre à la température ordinaire, assimile 4 équivalents d'eau quand il cristallise vers — 15°. Obtenus vers + 6°, le sulfate de manganèse retient 7 équivalents d'eau; entre + 6° et + 20° il a pour formule

$$SO^3 MnO . 3 H^2O^2 ;$$

entre 20 et 30°, il ne prend plus que 4 équivalents d'eau.

D'une manière générale, on peut donc dire que les cristaux contiennent d'autant plus d'eau qu'ils se forment à une plus basse température.

Réciproquement, les sulfates de magnésie, de zinc, de fer, de manganèse, contenant 4, 6, 7 équivalents d'eau, perdent inégalement ces équivalents lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur : 4 ou 6 équivalents peuvent être enlevés à une température voisine de 100°, tandis que le dernier exige une température plus élevée.

L'étude de ces hydrates établit naturellement une transition entre le rôle physique de l'eau et son rôle chimique dans les réactions.

ROLE CHIMIQUE DE L'EAU.

L'eau réagit chimiquement sur un grand nombre de composés, soit minéraux, soit organiques. Tantôt, elle fournit seulement l'un de ses deux éléments, l'oxygène ou l'hydrogène ; tantôt, au contraire, elle entre intégralement en combinaison pour donner lieu à de nouveaux composés, qui ne peuvent plus en être privés sans être profondément modifiés dans leur constitution. Il arrive aussi parfois que cette fraction d'eau détermine des dédoublements d'autant plus compliqués que la molécule attaquée est plus complexe; tel est le cas de la destruction de l'amygdaline sous la double influence de l'eau et de l'émulsine.

Trois cas peuvent se présenter :

1° L'oxygène de l'eau décomposée entre en combinaison, l'hydrogène étant mis en liberté ;

2° L'hydrogène est retenu, tandis que l'oxygène est éliminé ;

3° Les deux éléments, oxygène et hydrogène, sont fixés simultanément.

L'oxygène se combine, l'hydrogène devient libre.

Thénard a établi une classification des métaux sur leur affinité pour l'oxygène. Les trois premières sections comprennent les métaux qui décomposent l'eau à une température plus ou moins élevée, circonstance qui est évidemment due à ce que l'hydrogène étant un métal, on peut le remplacer par un autre métal ayant une affinité plus énergique pour l'oxygène.

Il est à noter que lorsque les oxydes formés sont solubles dans l'eau, c'est là une circonstance favorable pour que la réaction s'effectue aisément, car la surface du métal se trouve alors constamment en contact avec l'eau. Cette condition se trouve remplie avec les métaux de la 1re section, avec le potassium par exemple :

$$2H^2O^2 + K^2 = 2KHO^2 + H^2.$$

Les métaux de la 2e section, donnant des oxydes qui sont peu ou point solubles dans l'eau, sont pour cette raison sans doute beaucoup moins efficaces. Il faut favoriser la réaction par une élévation de température plus ou moins grande, les oxydes qui se produisent s'interposant entre l'eau et la surface métallique.

La 3e section et la 4e renferment des métaux qui ne décomposent plus l'eau qu'à la chaleur rouge.

Toutefois, la 3e section contient des métaux qui décomposent facilement l'eau à la température ordinaire en présence des acides énergiques, particularité qui a été différemment interprétée par les chimistes. Avancer que l'oxyde de zinc se forme parce qu'il a une grande tendance à se combiner à l'acide sulfurique, par exemple, est une explication peu satisfaisante. On a dit aussi que le zinc décompose l'eau par lui-même, à la manière des métaux des deux premières sections, mais que la mince couche d'oxyde qui recouvre bientôt la surface de contact met immédiatement obstacle à toute action subséquente; l'acide aurait pour rôle de dissoudre cette pellicule, à mesure qu'elle se forme, de manière à maintenir en contact avec l'eau la surface métallique. On pourrait aussi admettre que l'eau n'est pas décomposée, mais que le zinc vient prendre simplement la place de l'hydrogène :

$$S^2H^2O^8+Zn^2 = S^2Zn^2O^8+H^2.$$

Quelques protoxydes déterminent la décomposition de l'eau en s'emparant de l'oxygène pour passer à un degré supérieur d'oxydation, comme ceux de fer et de manganèse.

On peut rapprocher de cette action celle que la potasse exerce dans un grand nombre de réactions, car beaucoup de chimistes admettent que, dans ce cas, c'est l'eau qui est décomposée. Arrose-t-on de la chaux potassée avec de l'alcool absolu, et chauffe-t-on le mélange au bain-marie, il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'acétate de potassium :

$$C^4H^6O^2+KO.HO = C^4H^3KO^4+2H^2.$$

Les aldéhydes, comme les éthers, se composent de la même manière :

$$C^4H^4O^2+KO.HO = C^4H^3KO^4+H^2$$
$$C^{14}H^6O^2+KO.HO = C^{14}H^5KO^4+H^2.$$

Avec l'éther éthylbenzoïque, il se forme du benzoate et de l'acétate de potassium, tandis que 2 molécules d'hydrogène deviennent libres :

$$C^4H^4 (C^{14}H^6O^4)+2KHO^2 = C^{14}H^5KO^4+C^4H^3KO^4+2H^2.$$

Enfin, on sait que, sous l'influence de la potasse caustique, un grand nombre de substances organiques sont oxydées : l'amidon, les gommes, les sucres, la sciure de bois, etc.

L'hydrogène se combine et l'oxygène devient libre.

Les cas dans lesquels l'hydrogène est fixé, au lieu de l'oxygène, sont beaucoup plus rares.

Une dissolution aqueuse de chlore, exposée à la lumière, finit par perdre sa couleur jaune ; elle ne renferme plus alors de chlore libre, mais bien de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène libre, le tout accompagné d'une petite quantité

d'acide perchlorique, d'après Millon et Barreswill. L'action principale est donc exprimée par l'équation suivante :

$$H^2O^2 + 2HCl = 2HCl + O^2.$$

En faisant arriver du chlore dans une cornue contenant de l'eau en ébullition et en conduisant les vapeurs à travers un tube en porcelaine contenant de la pierre ponce et chauffé au rouge, l'eau est également décomposée. En effet, si on termine l'appareil par un récipient et une éprouvette propre à recueillir les gaz, on trouvera dans celle-ci de l'oxygène, et dans celui-là de l'acide chlorhydrique.

L'eau entre intégralement en combinaison.

Ce cas se présentera évidemment toutes les fois que l'eau se trouvera en présence d'un système dont une partie a de l'affinité pour l'oxygène, et l'autre partie pour l'hydrogène.

Lorsque les nouveaux composés qui prennent naissance restent séparés, il ne peut y avoir de doute sur la décomposition de l'eau ; mais lorsque le produit de la réaction est un composé unique, il est plus simple d'admettre qu'il y a fixation directe des éléments de l'eau.

Traite-t-on le chlorure d'iode par l'eau, on obtient de l'acide iodhydrique et de l'acide iodique :

$$ICl^5 + 5H^2O^2 = 5HCl + IO^5HO.$$

Une réaction analogue a lieu avec les arséniures métalliques :

$$AsK^3 + 3H^2O^2 = AsH^3 + 3KHO^2.$$

Avec l'arséniure de zinc, l'intervention d'un acide est nécessaire :

$$AsZn^3 + 3(SHO^4) = 3SZnO^4 + AsH^3.$$

Les alliages de l'antimoine avec le potassium et le zinc se comportent exactement de la même manière, et de l'hydrogène arsénié prend naissance.

L'eau réagit sur certains corps et donne lieu à de nouveaux composés, mais seulement sans l'influence d'autres corps qui facilitent la réaction. Pelouze a vu que l'acide cyanhydrique, mélangé à l'acide chlorhydrique fumant, donne un système qui s'échauffe fortement et se transforme facilement en acide formique et en chlorhydrate d'ammoniaque :

$$C^2AzH + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4AzH^3.$$
$$C^2AzH + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + ClH.AzH^3.$$

Cette réaction est remarquable, car on voit un corps toxique au plus haut degré se transformer en un autre corps d'une innocuité parfaite, le formiate d'ammoniaque, par simple fixation des éléments de l'eau.

Sous l'influence des acides minéraux ou des alcalis, les amides, les imides et les nitryles régénèrent l'ammoniaque et les acides correspondants, ce qui revient, en définitive, à la fixation des éléments de l'eau. La benzamide, par exemple, traitée par la potasse, se dédouble en benzoate et en ammoniaque :

$$C^{14}H^4O^2(AzH^3) + KO.HO = C^{14}H^5KO^4 + AzH^3;$$

réaction qui équivaut à la suivante :

$$C^{14}H^4O^2(AzH^3) + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + AzH^3.$$

Certains glucosides fixent également les éléments de l'eau, même à la température ordinaire. Tel est le cas de l'amygdaline, qui, au contact de l'eau et de l'émulsine, se dédouble en essence d'amandes amères, glucose et acide cyanhydrique :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2H^2O^2 = 3C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^6O^6 + C^2AzH.$$

Examinons maintenant le rôle de l'eau dans les composés minéraux ou organiques qui ne peuvent être privés des éléments de ce liquide sans éprouver des transformations profondes ou même être totalement détruits.

Lorsque l'on cherche à classer dans une même série linéaire les oxydes métalliques et métalloïdiques, d'après leurs propriétés positives ou négatives, en commençant par la potasse et en finissant par l'acide sulfurique, on s'aperçoit bien vite que les mots *base* et *acide* n'ont qu'une signification relative. La difficulté qu'on éprouve à classer l'alumine, par exemple, dans une telle série, corps qui joue indifféremment le rôle d'oxyde ou d'acide, démontre bien qu'il n'y a pas d'opposition absolue entre les propriétés acides et les propriétés basiques. Les grandes différences que l'on observe entre la potasse et l'acide sulfurique tiennent à l'intervalle considérable qui existe entre les places occupées par ces deux corps dans la même série. Il est évident dès lors que les acides et les bases organiques peuvent trouver place dans une pareille série : il suffit pour cela d'admettre les radicaux organiques.

Le milieu d'une telle série serait évidemment occupé par l'eau, corps indifférent, c'est-à-dire possédant la propriété de se combiner à des substances douées de caractères chimiques diamétralement opposés. Il y a en effet des hydrates acides, basiques, neutres. Dans les premiers, l'eau a été considérée comme jouant le rôle d'une base; dans les seconds, celui d'un acide; dans les derniers, celui d'un corps indifférent.

Ce sont ces considérations qui ont sans doute conduit Gerhardt à prendre l'eau comme l'un des types principaux dans lesquels on peut faire entrer tous les composés chimiques.

Dans ce système, le type *eau* comprend les oxydes, les acides, les sels, les alcools, les éthers, les sulfures, les séléniures, les tellures.

Les oxydes, par exemple, dérivent de l'eau par la substitution d'un seul ou de deux radicaux à une ou deux molécules d'hydrogène.

L'eau étant

$$H^2O^2 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

l'hydrate de potasse devient :

$$KOHO = \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

C'est de l'eau dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de potassium.

Les oxydes anhydres, ainsi que les éthers simples ou mixtes, sont de l'eau dans laquelle les deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par deux équivalents d'un même métal ou par des radicaux organiques :

Oxyde de calcium. . . . $Ca^2O^2 = \left.\begin{matrix} Ca \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2$

Éther éthylique. . . . $C^8H^{10}O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2$

Éther éthylamylique. . $C^{14}H^{16}O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} O$

Quant aux acides monobasiques, dans ce langage symbolique, ils résultent de la substitution d'un ou de deux radicaux négatifs à une ou deux molécules d'eau. Exemples :

Acide azotique. . . . . $AzHO^6 = \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$

Anhydride azotique. . . $Az^2O^{10} = \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ AzO^4 \end{matrix}\right\} O^2$

De même pour les acides organiques :

Acide acétique. . . . . $C^4H^4O^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$

Anhydride acétique. . . $C^8H^6O^8 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2$

Les acides bibasiques et les acides tribasiques dérivent de la substitution d'un ou de deux radicaux diatomiques négatifs à une ou deux molécules d'hydrogène de deux ou trois molécules d'eau réunies en une seule :

Acide sulfurique. . . . $S^2H^2O^8 = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$ dérivant de $\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$

Acide phosphorique. . . $PhH^3O^8 = \left.\begin{matrix} PhO^2 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6$ dérivant de $\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6$

Remplace-t-on tout l'hydrogène de deux ou trois molécules d'eau réunies, par deux radicaux négatifs diatomiques ou triatomiques, on obtient les anhydrides des acides bibasiques ou tribasiques :

Anhydride sulfurique. . . . $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \end{matrix}\right\} O^4$

Anhydride phosphorique. . . $\left.\begin{matrix} PhO^2 \\ PhO^2 \end{matrix}\right\} O^6$.

Les sels oxygénés résulteront de la substitution d'un radical électro-positif à une partie de l'hydrogène, et à un radical électro-négatif à l'autre ; un sel neutre rapporté à l'acide correspondant, n'est autre chose que cet acide dans lequel l'hydrogène basique est entièrement remplacé par un radical positif :

Azotate de potassium. . . . . . $AzO^5KO = \left.\begin{matrix} AzO^4 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$

Tartrate neutre de potassium. . . $C^8H^4K^2O^{12} = \left.\begin{matrix} H^4O^8 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^4$

Citrate neutre de sodium. . . . . $C^{12}H^5Na^3O^{14} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^8 \\ Na^3 \end{matrix}\right\} O^6$.

Les éthers composés dériveront de la substitution simultanée d'un radical acide et d'un radical alcoolique à l'hydrogène d'une ou plusieurs molécules d'eau :

Éther acétique. . . .	$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ {}^2C^4H^3O \end{matrix}\right\} O^2$	dérivant	de 1 mol. d'eau.
Glycol diacétique. . .	$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4$	—	de 2 mol. d'eau.
Triacétine.	$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (C^4H^3O^2)^3 \end{matrix}\right\} O^6$	—	de 3 mol. d'eau.

Instituer l'eau comme un type chimique constitue donc un système très séduisant; mais ce système ne répond guère à la réalité des choses, car ces radicaux ne sont que de pures abstractions de l'esprit. Tout au plus peut-on admettre l'eau comme un type chimique, ainsi que le veut Gerhardt, à la condition de ne considérer ces formules que comme l'expression d'un langage symbolique. Avoir la prétention de faire rentrer tous les corps de la chimie dans trois ou quatre types définis, c'est prendre ses désirs pour des réalités. Ces formules rationnelles, aussi bien que celles qui nous sont si complaisamment détaillées par les atomistes, sont d'une utilité contestable : elles sont incapables de nous dévoiler la véritable constitution des corps.

Ces réserves faites, il y a lieu de considérer l'eau à un triple point de vue : 1° comme base; 2° comme acide; 3° au point de vue du rôle qu'elle joue dans les sels ammoniacaux et dans les composés neutres de la chimie organique.

Les acides renferment les éléments de l'eau; lorsque, par un moyen quelconque, on vient à soustraire ces éléments, on obtient des corps absolument neutres que l'on désigne sous le nom d'*anhydrides*. Fait-on fondre et même distiller de l'anhydride sulfurique sur du carbonate de potassium, il ne se dégage pas trace d'acide carbonique. Les anhydrides organiques, que l'on prépare maintenant si facilement, n'ont pas d'action sur les réactifs colorés, même en dissolution dans l'alcool et dans l'éther; ce ne sont donc pas des acides, puisque tous les caractères distinctifs qui appartiennent à ces derniers leur font défaut. Ainsi, les acides minéraux ou organiques, pour exister comme tels, doivent renfermer les éléments de l'eau. Mais quel rôle y joue ce liquide? Quelle est la quantité nécessaire pour que l'acide possède ses propriétés caractéristiques? On a cherché à expliquer ce rôle d'après la théorie dualistique et d'après la théorie unitaire.

D'après la théorie dualistique, l'acide azotique a pour formule

	AzO^5HO ;
L'acide sulfurique. . .	S^2O^62HO ;
— phosphorique. .	PhO^53HO.

Les sels de soude correspondants sont :

Pour l'acide azotique. . .	AzO^5NaO ;
Pour l'acide sulfurique. . .	$\left\{\begin{matrix} S^2O^6HONaO \\ S^2O^62NaO \end{matrix}\right.$
Pour l'acide phosphorique.	$\left\{\begin{matrix} PhO^52HONaO \\ PhO^5HO2NaO \\ PhO^53NaO. \end{matrix}\right.$

On admet que dans l'azotate de potasse, un équivalent d'eau de l'acide azotique

est remplacé par un équivalent d'oxyde de potassium; que le phosphate neutre de soude contient trois équivalents de soude qui tiennent la place de trois équivalents d'eau, etc. En admettant qu'il n'y ait que les bases qui, dans les sels, puissent remplacer d'autres bases, on en conclut que l'eau déplacée joue vis-à-vis des acides le rôle de base; que les acides sont analogues aux sels : l'acide azotique étant de l'azotate d'eau, par exemple.

En examinant les formules ci-dessus, on remarque que l'acide azotique est combiné à un seul équivalent d'eau; que les acides sulfurique et phosphorique en contiennent deux et trois équivalents. Pour exprimer ces différences, on dit que l'acide azotique est *monobasique;* l'acide sulfurique, bibasique; l'acide phosphorique, tribasique.

Une circonstance particulière semble venir à l'appui de la théorie dualistique et de l'interprétation du rôle qu'elle attribue à l'eau en tant que corps basique; c'est qu'il est possible d'éliminer des acides, et même des sels acides, les éléments de l'eau, de manière à modifier profondément la constitution de ces composés. En effet, le phosphate de soude, par exemple, qui a pour formule

$$PhO^5HO.2NaO + 24HO,$$

peut perdre 24 équivalents d'eau sans être profondément modifié, car il reprend son eau de cristallisation et reproduit le corps primitif dès qu'il se dépose au sein d'une solution aqueuse; chauffe-t-on davantage ce sel, de manière à lui enlever le vingt-cinquième équivalent d'eau, on obtient un nouveau sel $PhO^5 2NaO$, qui précipite en blanc le nitrate d'argent; il correspond à un nouvel acide, l'acide pyrophosphorique, $PhO^5 2NaO$, qui est bibasique. Lorsque l'on enlève au phosphate tribasique,

$$PhO^5.2HO.NaO + 2HO$$

deux équivalents d'eau seulement, en le chauffant modérément, on l'amène à l'état de PhO^5 $(NaO + 2HO)$. Ce sel n'est pas profondément altéré, car en le dissolvant dans l'eau et en le faisant cristalliser de nouveau, on régénère le sel primitif à quatre équivalents d'eau. Mais si on le porte à une température plus élevée, on peut lui enlever successivement trois et quatre équivalents d'eau. Dans le premier cas, il a pour formule $PhO^5HO.NaO$, et le sel est devenu bibasique ou pyrophosphate; dans le second, il ne renferme plus qu'un équivalent de base PhO^5NaO; il est devenu phosphate monobasique ou métaphosphate. En redissolvant ces nouveaux sels dans l'eau, ils conservent la modification qui leur a été imprimée par la chaleur et ne reproduisent plus, en cristallisant, le sel primitif. Ils correspondent respectivement à deux acides phosphoriques nouveaux ayant pour formules $PhO^5 2HO$ et $PhO^5 HO$, lesquels diffèrent de l'acide normal par un ou deux équivalents d'eau en moins.

D'autre part, il existe des acides minéraux, et surtout organiques, qui renferment les éléments de plusieurs équivalents d'eau, et dont tous les équivalents ne jouent pas le rôle d'eau basique.

C'est ainsi que, d'après Wurtz, l'acide hypophosphoreux,

$$PhO.3HO$$

est monobasique, un seul équivalent d'eau pouvant être remplacé par un oxyde métallique. L'acide phosphoreux qui contient également trois équivalents d'eau

est seulement bibasique; de telle sorte que les formules de ces acides, dans la théorie dualistique, doivent être écrites de la façon suivante :

Acide hypophosphoreux $PhO.3HO = PhH^2O^3HO$.
Acide phosphoreux. $PhO^3 3HO = PhHO^4 2HO$.

Ces composés établissent le passage entre les acides minéraux et les acides organiques, ceux-ci contenant le plus souvent en puissance plusieurs fois les éléments de l'eau, alors qu'ils ne sont guère que mono, bi ou tribasiques.

De même que l'acide phosphorique, les acides organiques peuvent perdre de l'eau et se modifier plus ou moins profondément; les transformations sont même ici plus nombreuses, en raison de la complication plus grande des molécules organiques. L'acide tartrique, par exemple, peut perdre d'abord un équivalent d'eau et se changer en acide tartrique; puis deux équivalents d'eau, ce qui donne l'acide tartrique anhydre. S'il y a encore perte d'eau, elle est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique, ce qui fournit alors des acides pyrogénés, les acides pyrotartrique et pyruvique.

La théorie dualistique, qui a régné seule dans la science pendant longtemps, est maintenant généralement délaissée; car s'il est vrai qu'il faut que les anhydrides se combinent directement à l'eau pour devenir des acides, on ne peut pas dire que cette eau vient se juxtaposer simplement à côté de la molécule de l'anhydride : il y a combinaison, avec dégagement de chaleur, et de cette combinaison résulte un édifice moléculaire unique dans lequel l'eau n'existe plus qu'en puissance. L'acide phosphorique, par exemple, est un édifice moléculaire formé de un équivalent de phosphore, trois équivalents d'hydrogène et huit équivalents d'oxygène.

Dans l'état actuel de la science, il convient de considérer les acides et les sels comme des groupements définis, ne renfermant pas d'eau, mais seulement les éléments de l'eau. Que la molécule vienne à être soumise à des réactions violentes, elle pourra être plus ou moins profondément détruite : l'oxygène et l'hydrogène reparaîtront à l'état d'eau, de même que dans les réactions pyrogénées, le carbone se combinera à l'oxygène pour former de l'acide carbonique.

La molécule d'un acide peut se scinder de plusieurs manières suivant la nature de l'attaque, ce qui amène plusieurs modes de décomposition. Pour prendre un cas très simple, l'acide azotique peut donner de l'anhydride azotique ou de l'acide hypoazotique, suivant les circonstances. Mais, parmi ces modes de décomposition, il en est un qui est tout à fait général et tout à fait caractéristique, c'est l'action exercée par le courant électrique aussi bien sur les acides que sur les sels. Cette action fondamentale du courant peut s'exprimer ainsi qu'il suit :

Le courant agit de la même manière sur tous les acides et sur leurs sels, soit minéraux, soit organiques : il sépare l'élément basique, hydrogène ou métal, qui va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments de l'acide ou du sel est mis en liberté au pôle positif[1].

D'après cela, on peut considérer un acide quelconque comme un groupement moléculaire contenant un ou plusieurs équivalents d'hydrogène susceptibles d'être

1. Bourgoin, *Annales de physique et de chimie*, t. XIV, p. 163, 1868.

remplacés par des métaux, l'hydrogène étant lui-même un métal qui cède la place à un autre métal.

L'acide azotique étant. . . . . . $AzHO^6 = AzO^6.H$.
Les azotates auront pour formule. . . . $AzO^6.M$.

Le sel de nitre devient de l'azotate de potassium, etc.

Pour les acides polybasiques, la formation des sels doubles ou triples s'explique sans difficulté, les deux équivalents d'hydrogène basique pouvant être remplacés par des métaux différents :

Acide tartrique . . . . $C^8H^6O^{12} = C^8H^4O^{12}H^2$.
Tartrate acide de potassium. . . . . $C^8H^4O^{12}K.H$.
— neutre. . . . . $C^8H^4O^{12}K^2$.
Sel de seignette. . . . . $C^8H^4O^{12}KNa = C^8H^4KNaO^{12}$.

Ainsi, le sel de seignette n'est autre chose que l'acide tartrique dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par le potassium, l'autre équivalent basique étant remplacé par le sodium.

On sait que l'eau se combine avec les oxydes métalliques pour constituer des hydrates. Plusieurs de ces hydrates ne pouvant être décomposés par les moyens ordinaires sans que les éléments de l'eau y soient remplacés par ceux d'un acide, on en a tiré la conclusion que l'eau joue vis-à-vis des oxydes un rôle analogue à celui des acides. C'est ainsi que les hydrates alcalins, et même alcalino-terreux, comme ceux de baryum et de strontium, retiennent énergiquement un équivalent d'eau, qu'ils échangent du reste facilement en présence d'un acide :

$$KO,HO + SO^3HO = SO^3KO + H^2O^2O^2.$$

Sans entrer dans de grands développements, on peut dire que rien n'autorise à considérer la potasse caustique comme formée d'oxyde de potassium et d'eau : c'est un groupement moléculaire défini, qui renferme, il est vrai, en puissance les éléments de l'eau, mais que l'on doit considérer comme formé de potassium, d'oxygène et d'hydrogène.

Toutefois, Millon a admis l'existence d'une classe de corps qu'il a désignés sous le nom de *bases hydriques*. Elle résulte, d'après lui, de la combinaison d'une base avec une ou plusieurs molécules d'eau, et elle est caractérisée par la propriété d'entrer en combinaison avec toute leur eau, notamment en présence des acides faibles. Millon admet en outre que ces bases se combinent intégralement à l'acide chlorhydrique, sans que l'oxygène de l'oxyde se porte sur l'hydrogène de l'acide.

D'après M. Fremy, l'eau de certains hydrates joue un rôle très important dans leur composition, car elle leur donne la propriété de se comporter comme des acides faibles. On sait que les alcalis peuvent dissoudre avec facilité les hydrates de cuivre, d'antimoine, d'étain, de chrome, etc., pour former de véritables sels; et, ce qui semble prouver que ces combinaisons doivent leur existence à l'eau, c'est qu'elles se détruisent quand on cherche à les dessécher : l'alcali s'empare de l'eau de l'hydrate et laisse précipiter l'oxyde anhydre.

Les oxydes des ammoniaques composées doivent très probablement leur existence

aux éléments de l'eau qu'ils contiennent, ces éléments servant à compléter l'édifice moléculaire, à peu près de la même manière que dans la potasse caustique.

ROLE DE L'EAU DANS LES SELS AMMONIACAUX.

Le gaz ammoniac et l'acide chlorhydrique sec se combinent à volumes égaux pour former le sel ammoniac ; la combinaison est intégrale. Lorsque l'on substitue l'acide sulfurique anhydre à l'hydracide, il y a également combinaison, mais ce n'est pas le sulfate d'ammoniaque qui prend naissance; car si l'on fait dissoudre dans l'eau ce nouveau composé, les sels solubles de baryte n'y font naître aucun précipité, et les alcalis n'en dégagent pas de l'ammoniaque. Le sulfate d'ammoniaque se produit au contraire facilement lorsque l'on opère avec de l'acide sulfurique ordinaire et une solution aqueuse de gaz ammoniac; seulement, le sel ainsi formé retient toujours un équivalent d'eau que l'on ne peut lui enlever sans amener sa destruction. L'expérience démontre que tous les acides oxygénés, en se combinant à l'ammoniaque, présentent la même particularité.

Lorsque l'on compare le chlorure de potassium avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on trouve que ces deux corps présentent la plus parfaite ressemblance; il en est de même du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de potassium. Bien plus, un cristal d'alun ordinaire pourra grossir et se développer régulièrement dans une solution d'alun ammoniacal, comme le ferait celui-ci dans une solution du premier sel, ainsi que Gay-Lussac l'a démontré; or, chose remarquable, les aluns de potasse et d'ammoniaque, dont l'isomorphisme a été établi par Mitscherlich, échapperaient à la loi formulée par ce chimiste, si l'on admettait vingt-quatre équivalents d'eau dans les premiers et vingt-cinq équivalents d'eau dans les seconds. Mais toute difficulté disparaît avec la théorie de l'ammonium.

Lorsque l'on compare les oxydes métalliques à l'ammoniaque, on voit que l'analogie entre les premiers et la dernière n'existe qu'autant que celle-ci est unie aux éléments de l'eau; en d'autres termes, que ce n'est pas AzH^3 qui joue le rôle de base, mais bien $AzH^3,HO = AzH^4,O$, lequel constitue une combinaison d'oxygène avec un radical comparable au potassium.

Cette hypothèse, qui a pour avantage de rendre comparables les combinaisons salines ordinaires avec les composés ammoniacaux, simplifie en outre toutes les formules de ces derniers :

Sulfate de potassium. . . .	$S^2K^2O^8 = S^2O^8.K^2$
Sulfate d'ammoniaque. . . .	$S^2O^6H^2O^2(AzH^3)^2 = S^2O^8(AzH^4)^2$
Chlorure de potassium. . .	$Cl,K.$
Chlorhydrate d'ammoniaque.	$Cl,AzH^4.$

Tout s'explique donc avec facilité en admettant que l'eau n'existe plus dans la combinaison. On peut supposer que si les deux gaz ammoniac et chlorhydrique s'unissent intégralement, c'est que l'hydrogène de l'acide s'ajoute à l'ammoniaque pour former l'ammonium AzH^4, et que celui-ci, à la manière des métaux, s'unit au chlore pour former du chlorure d'ammonium. D'autre part, si les oxacides besoin de la présence de l'eau pour se combiner à l'ammoniaque, c'est que l'hydro

gène de l'acide s'unit à l'ammoniaque pour former l'ammonium, lequel se substitue à cet hydrogène pour constituer le sel ammoniacal :

$$AzO^5HO + AzH^3 + AzO^6,AzH^4;$$

Sel comparable à l'azotate de potassium;

$$AzO^5HO + KOHO = AzO^6K + H^2O^2.$$

L'isomorphisme entre les sels potassiques et les sels ammoniacaux s'explique dès lors sans difficulté, puisque la constitution de tous ces corps devient identique.

Une des principales objections que l'on a fait à cette hypothèse, c'est que l'on n'a pu encore isoler ni l'ammonium, ni son oxyde.

Toutefois, rappelons que l'on connaît une combinaison de mercure, d'hydrogène et d'ammoniaque, qui présente toutes les apparences d'un amalgame, l'hydrogène et l'ammoniaque s'y trouvant précisément dans des rapports convenables pour constituer l'ammonium, c'est-à-dire dans le rapport de deux volumes et de quatre volumes. Ce corps présente l'éclat métallique, et l'on sait qu'il n'y a que les métaux alliés au mercure qui présentent cette particularité.

Pour obtenir ce curieux composé, il suffit de placer sur une lame de platine une petite coupelle de sel ammoniac, légèrement humectée et contenant du mercure ; on fait plonger dans le métal le pôle négatif, tandis que le pôle positif est mis en communication avec le platine. Dès que le courant passe, on perçoit l'odeur caractéristique du chlore, tandis que le mercure se tuméfie.

En acceptant la théorie de l'ammonium, tout s'explique aisément : le chlore, élément électro-négatif, va au pôle positif; l'ammonium, élément électro-positif, va au pôle négatif où il se combine au mercure, à la manière d'un métal.

Cette théorie trouve un appui direct dans l'existence des ammoniaques composées; car Hofmann a démontré que, parmi ces dernières, il existe des bases qui jouissent de tous les caractères de la potasse et de la soude : elles attirent l'acide carbonique de l'air; déplacent l'ammoniaque, la magnésie, l'oxyde de zinc, etc., de leurs combinaisons ; elles opèrent avec les oxacides et les hydracides la double décomposition, à la manière des alcalis, etc.

Les alcalis organiques naturels partagent avec l'ammoniaque la propriété de s'unir aux hydracides et de se combiner aux oxacides en retenant un équivalent d'eau. L'eau joue donc encore ici un rôle très important, puisqu'elle ne peut être éliminée des sels à oxacides sans amener la destruction de ces derniers.

ROLE DE L'EAU EN CHIMIE ORGANIQUE.

Le rôle de l'eau en chimie organique a une importance extrême. On voit à chaque instant l'eau entrer en combinaison ou être éliminée pour donner lieu à des systèmes nouveaux : tantôt on peut aisément revenir au type primitif, comme en chimie minérale; tantôt, et c'est le cas le plus ordinaire, la molécule organique est tellement modifiée, que cette régénération devient impossible, si ce n'est par des moyens plus ou moins détournés.

Les moyens employés pour fixer de l'eau ou pour priver, sous forme d'eau, une

substance organique d'une partie de l'hydrogène et de l'oxygène qu'elle contient dans sa molécule, sont assez différents les uns des autres.

L'un des agents les plus efficaces, c'est la chaleur. Toutes les substances organiques étant détruites à une température plus ou moins élevée, il est évident qu'en chauffant un composé organique, de manière à l'altérer graduellement, on déterminera l'oxygène à se porter sur l'hydrogène ou sur le carbone, ou sur ces deux éléments simultanément, de manière à réduire finalement ce corps à l'état d'eau et d'acide carbonique, si l'oxygène est en quantité suffisante. C'est sur ce principe que l'on s'appuie pour faire l'analyse élémentaire des matières organiques.

Pelouze, qui a examiné avec soin la manière dont les acides organiques se comportent sous l'influence de la chaleur, a trouvé que l'on peut formuler la loi suivante : un acide pyrogéné diffère de l'acide primitif par les éléments de l'eau, par ceux de l'acide carbonique ou par perte de ces deux corps simultanément.

C'est ainsi que l'acide citrique, en perdant une molécule d'eau, se transforme en acide aconitique :

$$C^{12}H^{8}O^{14} - H^{2}O^{2} = C^{12}H^{6}O^{12},$$

L'acide aconitique, à son tour, peut perdre une molécule d'acide carbonique, ce qui fournit de l'acide itaconique :

$$C^{12}H^{6}O^{12} - C^{2}O^{4} = C^{10}H^{6}O^{8},$$

et ce dernier, privé d'une molécule d'eau, se transforme en anhydride itaconique :

$$C^{10}H^{6}O^{8} - H^{2}O^{2} = C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Il y a un grand nombre de corps qui ont une si grande affinité pour l'eau, que celle-ci prend naissance, sous leur influence, aux dépens d'un grand nombre de matières ternaires. Tels sont l'acide sulfurique, l'anhydrique phosphorique, le chlorure de zinc, le fluorure de bore, etc.

Un fait digne de remarque, c'est que la quantité d'eau qui prend naissance dans toutes ces réactions, et cette loi s'applique aux réactions de la chimie minérale, ne peut pas être moindre que deux équivalents, comme on peut s'en convaincre en prenant une équation quelconque dans laquelle il y a production d'eau ; exemple :

Dans l'action de la potasse sur les hydracides ou les acides oxygénés :

$$KHO^{2} + HCl = KCl + H^{2}O^{2}$$
$$KHO^{2} + C^{4}H^{4}O^{4} = C^{4}H^{3}KO^{4} + H^{2}O^{2}$$

Même dans les cas où l'on admettait autrefois la formation d'un seul équivalent d'eau, une étude plus approfondie du phénomène a démontré qu'il y aurait deux équivalents d'eau formés simultanément. Ainsi dans la production de l'éther éthylique, corps auquel on a donné longtemps pour formule

$$C^{4}H^{5}O,$$

en le faisant dériver de l'alcool par perte d'un équivalent d'eau, il y a en réalité deux équivalents d'eau qui deviennent libres :

$$C^{4}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2}).$$

La plus petite quantité d'eau qui prend naissance dans une réaction étant deux équivalents, c'est pour cette raison que l'on adopte la formule H^2O^2 pour représenter une molécule d'eau.

Cela posé, il reste à examiner le rôle de l'eau dans les principaux groupes de composés organiques : les alcools, les éthers, les sucres, les glucosides, les amides, etc.

Les alcools sont des composés ternaires, dont la propriété caractéristique est de s'unir aux acides, avec élimination d'eau, pour former des éthers. Ces derniers, en fixant à leur tour les éléments de l'eau, reproduisent leurs générateurs.

Ce qui caractérise les alcools, c'est donc qu'ils renferment en puissance les éléments de l'eau, lesquels peuvent s'échanger contre des acides, et même d'autres molécules organiques, comme les aldéhydes, les alcools eux-mêmes, etc.

Le rôle que l'eau joue dans la constitution des alcools a été le sujet de nombreuses controverses ; existe-t-elle à l'état d'eau? ou bien, une partie ne serait-elle pas décomposée, l'hydrogène s'unissant à un carbure d'hydrogène pour former un radical composé que l'oxygène transformerait en oxyde? La question débattue était donc de savoir, par exemple, si l'alcool éthylique doit être représenté par

$$C^4H^4 + H^2O^2 \text{ ou par } C^4H^5O; HO.$$

De là deux théories différentes qui ont été nettement exposées pour la première fois par Boullay et Dumas [1],

D'après la première, un éther vinique résulte de l'union de l'éthylène avec un hydracide ou un acide hydraté :

Ether chlorhydrique . . . . . . $C^4H^4 + HCl = C^4H^4, HCl$;
Ether acétique. . . . . $C^4H^4 + C^4H^4O^4 = C^4H^4, C^4H^4O^4$.

D'après la seconde, il est formé par l'union d'un acide anhydre avec l'éther ordinaire C^4H^5O :

$$\text{Ether acétique } C^4H^5O, C^4H^3O^3.$$

Adoptant la première hypothèse, Dumas et Boullay considèrent l'alcool comme un bihydrate d'hydrogène carboné, un hydrate d'éthylène ; en un mot, la propriété de saturer les acides fut attribuée par les savants français à l'éthylène, ce carbure pouvant être rapproché de l'ammoniaque qui, en s'unissant aux acides hydratés, donne naissance aux sels ammoniacaux.

Dans la seconde hypothèse, développée par Berzelius et adoptée par Liebig, on considère l'alcool comme un hydrate d'oxyde d'éthyle. Enfin, dans la théorie unitaire, c'est de l'eau dans laquelle la moitié de l'hydrogène est remplacée par le radical éthyle :

$$C^4H^6O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Sans nous étendre davantage sur toutes ces théories, disons tout de suite que les formules rationnelles ne peuvent pas plus dévoiler la constitution des alcools, qu'elles ne peuvent mettre en évidence celle des éthers. Et cela est si vrai qu'à la

1. Dumas et Boullay, *Annales de physique et de chimie*, t. XXXVI, p. 297, 1827, et t. XXXVII, p. 15, 1828.

même formule peuvent correspondre plusieurs alcools, isomériques entre eux et dont les formules rationnelles peuvent s'écrire souvent de plusieurs manières différentes, suivant le point de vue auquel on se place. D'ailleurs, ce qui est important ici c'est la manière dont on peut faire entrer l'eau dans les molécules organiques, ainsi que les procédés qui peuvent en déterminer la séparation.

Lorsque, à l'exemple de M. Berthelot, on fait absorber de l'éthylène par de l'acide sulfurique concentré, on obtient de l'acide sulfovinique :

$$C^4H^4 + S^2H^2O^8 = C^4H^4\,(S^2H^2O^8),$$

corps qui donne avec l'eau, à la distillation, un alcool qui est identique à celui qui provient de la fermentation du vin :

$$C^4H^4S^2H^2O^8 + H^2O^2 = S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2.$$

On a donc fixé par ce moyen les éléments de l'eau sur l'éthylène.

On peut aussi, comme l'a fait M. Berthelot, unir les carbures incomplets aux hydracides ; puis transformer les éthers qui en résultent en éthers à oxacides, et enfin saponifier ces derniers pour en retirer l'alcool. Telle est la méthode qui a conduit M. Wurtz à la découverte des alcools *d'hydratation*.

C'est ainsi que la propylène donne un *pseudo-alcool* qui est seulement isomérique avec l'alcool propylique de fermentation, mais qui a été reconnu identique avec l'alcool isopropylique obtenu par M. Friedel en hydrogénant l'acétone.

Ainsi, chose remarquable, tandis qu'il n'existe qu'un seul alcool méthylique, et un seul alcool éthylique, quelle que soit la provenance, il y a deux alcools propyliques. A mesure que l'on s'élève dans la série, le nombre des isoméries augmente; on connaît quatre alcools butyliques : l'alcool butylique normal, l'alcool isobutylique, celui d'hydratation et l'alcool butylique tertiaire de M. Boutbrow.

Ces quatre corps renferment les éléments de l'eau ; mais dans aucun d'eux on ne doit admettre l'existence d'une molécule d'eau ; les formules rationnelles ou même de constitution que l'on prétend en donner répondent soit à un mode particulier de formation, soit à des réactions spéciales. Aucune d'elles, à notre avis, n'est capable de nous dévoiler la véritable constitution de l'un de ces isomères.

Revenons au rôle de l'eau dans la formation des éthers. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, ayant étudié la statique chimique des mélanges d'alcool, d'acide et d'eau, ont établi les faits suivants :

Un mélange à équivalents égaux d'un acide monobasique et d'un alcool monoatomique ou polyatomique donne toujours naissance à la production d'une certaine quantité d'éther ; seulement l'action se ralentit à mesure que la réaction s'effectue pour parvenir à une limite qu'elle ne peut pas dépasser ; on a alors un mélange invariable d'alcool, d'acide, d'éther et d'eau.

Cette limite est indépendante de la température et de la pression ; elle dépend des proportions des corps réagissants.

Si au lieu de mélanger simplement l'alcool et l'acide à équivalents égaux, on augmente la quantité d'alcool, la proportion d'éther formée sera plus considérable et s'approchera de plus en plus de la combinaison totale. La proportion d'acide augmentant, la limite s'élèvera également. Mais, dans les deux cas, la combinaison ne sera jamais complète.

Pour se rendre compte de ce dernier fait, il suffit de remarquer que la proportion d'eau éliminée est d'autant plus considérable que la combinaison est plus complète; or, cette eau exerce sur l'éther une action inverse de celle qui préside à l'éthérification. Il arrive donc un moment où, tous les corps restant en présence, les deux actions se faisant équilibre, l'éthérification atteint sa limite.

Cette explication peut être corroborée expérimentalement : quand on ajoute de l'eau au système à éthérifier, la limite s'abaisse.

En résumé, MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont établi les lois de l'éthérification et fixé la loi de saponification directe des éthers par l'eau.

DU ROLE DE L'EAU DANS LES MATIÈRES SUCRÉES.

On connaît aujourd'hui un grand nombre de matières organiques qui se comportent à la manière des éthers, c'est-à-dire qui sont susceptibles de se dédoubler en s'assimilant les éléments de l'eau, d'éprouver en un mot une véritable saponification, à la manière des corps gras.

On sait maintenant que les sucres sont des alcools, d'après les recherches de M. Berthelot; aussi éprouvent-ils des transformations analogues à celles qui viennent d'être signalées, perdre de l'eau, par exemple, pour se combiner entre eux ou avec les acides pour former des éthers. C'est ainsi que le sucre de canne, en fixant une molécule d'eau, se dédouble en deux sucres, le glucose ordinaire et le lévulose:

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

La dextrine se comporte d'une manière analogue, car elle fixe deux molécules d'eau sous l'influence des acides :

$$C^{24}H^{20}O^{20} + 2H^2O^2 = 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

L'amidon est une substance encore plus complexe. Si l'on admet, comme le veut Musculus, que ce corps est un hexaglucoside, sa molécule ne prendra pas moins de six molécules d'eau pour se résoudre en glucose :

$$C^{72}H^{60}O^{60} + 6H^2O^2 = 6C^{12}H^{12}O^{12}.$$

La salicine, chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, fixe deux équivalents d'eau pour se scinder en glucose et en alcool salicylique (saligénine) :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^8O^4.$$

Bouillie avec de l'eau de baryte, la populine fixe les éléments de l'eau, de manière à se dédoubler en acide benzoïque et en salicine; les acides étendus la transforment en glucose, saligénine et acide benzoïque, toujours avec assimilation des éléments de l'eau.

Sous l'influence des acides étendus, la caïncine s'hydrate, donne du glucose et de la quinovine, cette dernière étant dédoublable à son tour en mannitane et en acide quinovique, etc.

Sans multiplier ces exemples, concluons en disant que l'eau, dans la décomposition des glucosides, joue un rôle prépondérant, entièrement comparable à celui qu'elle exerce sur les éthers.

Ces dédoublements s'effectuent non seulement sous l'influence des acides étendus ou des alcalis, mais encore en présence de certaines matières organiques azotées qui jouent le rôle de ferments. Une solution de synaptase dédouble la salicine en glucose et en saligénine, exactement de la même manière que l'acide sulfurique étendu; la diastase produit la transformation de la fécule en dextrine et en glucose, etc. Ce qui caractérise toutes ces réactions, c'est que la présence de l'eau est indispensable, qu'il s'agisse d'un dédoublement naturel ou artificiel.

ROLE DE L'EAU DANS LES MATIÈRES AZOTÉES.

On a vu que par l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides, on obtient non des sels, mais des corps spéciaux qu'on désigne sous le nom d'*amides*, corps qui doivent être considérés comme des sels ammoniacaux moins les éléments de l'eau.

Plusieurs sels ammoniacaux, soumis à l'action de la chaleur, perdent directement de l'eau et se transforment en amides. C'est par ce moyen que Dumas, en 1830, découvrit l'oxamide :

$$C^4(AzH^4)^2O^8 = 2H^2O^2 + C^4H^4Az^2O^4.$$

Par l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique, le même corps prend naissance; seulement, l'eau formée se combine au radical alcoolique pour le faire passer à l'état d'alcool :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (C^4H^2O^8) + 2AzH^3 = 2C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4Az^2O^8.$$

En faisant réagir un corps très avide d'eau, l'anhydride phosphorique, par exemple, sur des sels ammoniacaux ou sur des amides primaires, on détermine encore la séparation d'une nouvelle quantité d'eau aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque ou de l'amide et d'une quantité correspondante d'oxygène de l'acide ; on obtient ainsi des *nitryles* qui peuvent, comme les amides, récupérer l'eau qu'ils ont perdue. C'est ainsi que l'acétonitryle dérive de l'acétate d'ammoniaque par soustraction de 2 molécules d'eau :

$$C^4H^3(AzH^4)O^4 = 2H^2O^2 + C^4H^3Az,$$

corps identique avec l'éther méthylcyanhydrique. Une perte des éléments de l'eau dans un composé éthylique permet donc de passer dans la série homologue immédiatement inférieure. De même, le benzoate d'ammoniaque, chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, donne du benzonitryle, identique avec le cyanure de phényle, etc., etc.

Les alcalis organiques constituent un autre groupe de corps azotés qui résultent de la combinaison de l'ammoniaque aux alcools, aux phénols et avec élimination d'eau. Ils peuvent résulter de l'union de un équivalent d'ammoniaque avec 1, 2, 3 équivalents d'alcool, une, deux, trois molécules d'eau étant mises en liberté. Bien plus, l'ammoniaque peut être remplacée par l'hydrogène arsénié, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène antimonié : dans chaque cas il y a autant de molécules d'eau éliminées qu'il entre d'équivalents d'alcools en combinaison.

Toutefois, il existe une autre classe d'alcalis organiques qui diffèrent des précédents en ce qu'une moins grande quantité d'eau est éliminée, une portion de cette

eau ayant été retenue dans la molécule pour constituer l'oxyde d'ammonium; aussi, tandis que l'ammoniaque, qui ne renferme que 3 équivalents d'hydrogène, ne peut fixer que 3 molécules alcooliques au maximum, l'oxyde d'ammonium peut en fixer 4.

Tous ces faits ont une grande importance au point de vue de la constitution des alcaloïdes naturels, lesquels ont sans doute pour générateurs l'ammoniaque et divers composés, alcools, phénols, aldéhydes, le tout avec élimination des éléments de l'eau.

Beaucoup de corps azotés que l'on rencontre dans l'économie animale paraissent soumis aux mêmes règles, je veux dire à la combinaison de divers principes avec séparation d'eau. Ainsi, l'acide chlorhydrique, concentré et bouillant, dissout l'acide hippurique, puis le dédouble en acide benzoïque et en glycocolle, avec fixation d'eau:

$$C^{18}H^{9}AzO^{6} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{5}AzO^{4}.$$

Sous l'influence d'une dissolution alcaline bouillante, les acides de la bile se transforment:

L'acide taurocholique, en taurine et en acide cholalique,

$$C^{52}H^{45}AzO^{14}S^{2} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6} + C^{48}H^{40}O^{10};$$

L'acide glycocholique, en glycocolle et en ce même acide cholalique:

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} + H^{2}O^{2} = C^{48}H^{40}O^{10} + C^{4}H^{5}AzO^{4}.$$

Les exemples qui précèdent, et que l'on pourrait multiplier à l'infini, sont suffisants, je pense, pour mettre en lumière le rôle immense que l'eau joue dans les phénomènes chimiques.

ROLE DE L'EAU DANS LE RÈGNE ORGANIQUE.

Sans l'eau, la vie ne serait pas possible sur la terre. Tout être vivant, végétal ou animal, est principalement formé d'eau, puisqu'il en renferme, en moyenne, les 3/4 de son poids. Dans les végétaux, par exemple, 2 p. de matières sèches, c'est-à-dire simplement privées d'eau par la dessiccation, proviennent de :

Écorces, bois, tiges..........	5 part.
Racines................	7 —
Feuilles................	9 —
Fleurs.................	10 —

Moyenne générale :: 1 : 4. En d'autres termes, 4 kilogrammes de plantes fraîches contiennent, en nature, les 3/4 de leur poids d'eau. La proportion du reste est souvent plus considérable encore. Des feuilles de blé, récoltées au commencement de juillet, ont présenté la composition suivante :

BLÉ.	Feuilles du bas.	Feuilles du haut.	Hauteurs des tiges.	Grains.
Eau	78,1	85,1	84,3	86,5
Saccharose	1,9	4,1	4,2	0,2
Glucose et dextrine	0,6	1,8	0,6	3,6
Amidon	»	»	»	4,6

L'eau est absorbée par les racines, absorption qui constitue le premier terme de l'action vitale. Cette pénétration, ainsi que l'ascension de la sève, qui en est la conséquence, a été l'objet d'un grand nombre de travaux. On sait, par exemple, que le mouvement ascensionnel est activé par la puissante évaporation qui se fait continuellement à la surface des feuilles, alors que celles-ci sont incapables d'absorber l'eau qui existe toujours à l'état de vapeur dans l'atmosphère; aussi, lorsque l'absorption de l'eau est arrêtée ou même simplement entravée, la plante meurt rapidement.

Les principes immédiats de la plante s'élaborent très simplement au moyen de l'acide carbonique et de l'eau : sous l'influence des rayons solaires, le premier de ces corps perd de l'oxygène et il en résulte des hydrates de carbone qui forment la base de la trame des végétaux. En admettant qu'une molécule de gaz carbonique réagisse sur une molécule d'eau, on aura, par exemple :

$$C^2O^4 + H^2O^2 - O^4 = C^2H^2O^2.$$

Et si l'on admet maintenant que le corps ainsi formé, corps incomplet qui possède la formule de l'aldéhyde méthylique, se polymérise au moment de sa formation, on aura du glucose :

$$6(C^2H^2O^2) = C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Il est vraisemblable que c'est ce glucose, élaboré directement dans les feuilles, qui donne naissance, par condensations et déshydratations successives, à tous les hydrates de carbone : glucosides, dextrine, matière amylacée, cellulose, etc. C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que le sucre de canne se formerait par la combinaison du glucose ordinaire avec la lévulose :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12} - H^2O^2 = C^{24}H^{22}O^{22}.$$

Une fois formés, ces principes immédiats sont utilisés pour la nourriture des animaux qui les élaborent, après les avoir plus ou moins modifiés. Ces matières, ainsi assimilées, sont ensuite soumises à des actions oxydantes, sous l'influence de l'oxygène charrié par les globules sanguins, de manière à être ramenées finalement à l'état d'eau et d'acide carbonique.

On sait que l'air atmosphérique consiste en un simple mélange d'oxygène et d'azote; en présence d'un tel mélange, l'eau dissout de chacun de ces gaz une quantité précisément égale à celle qu'elle dissoudrait si elle se trouvait en contact avec une atmosphère simple du gaz exerçant une pression égale à la fraction de la pression totale qui lui appartient dans le mélange gazeux.

Si donc on admet, ce qui est sensiblement vrai, que l'air contient $\frac{1}{5}$ de son volume d'oxygène et $\frac{4}{5}$ d'azote, les facteurs de solubilité étant respectivement $\frac{1}{n}$ et $\frac{1}{m}$, les deux gaz devront se trouver dans l'eau suivant les rapports ci-dessous :

$$\frac{1}{5} \times \frac{1}{n} \quad \text{et} \quad \frac{4}{5} \times \frac{1}{m}.$$

Or, à la température de 10° par exemple, d'après Bunsen,

$$\frac{1}{n} = 0{,}0325 \quad \text{et} \quad \frac{1}{m} = 0{,}016.$$

ce qui donne pour les gaz dissous à la température de 10° :

$$\frac{1}{5} \times 0,0315 = 0,0065 \quad \text{et} \quad \frac{4}{5} \times 0,016 = 0,0128.$$

Et, par suite, pour 100 p. du mélange dissous :

Oxygène.	33,6
Azote	66,4

Ces chiffres théoriques présentent un accord satisfaisant avec ceux que l'on déduit de l'analyse des gaz dissous dans l'eau.

Il résulte de là que l'oxygène existe en plus grande quantité, relativement à l'air atmosphérique, dans les eaux répandues librement à la surface du globe, circonstance favorable aux êtres qui vivent au sein des eaux. On sait en effet que dans l'eau non aérée, les poissons, les mollusques aquatiques, etc., sont rapidement asphyxiés. Chez les animaux supérieurs, l'air arrive par aspiration, dans les cellules pulmonaires, au contact du sang, et la dissolution a lieu non seulement en raison de la solubilité propre de ce gaz dans le sang, mais aussi en raison de l'affinité du gaz pour l'hémoglobine. Quoi qu'il en soit, c'est le sang, liquide essentiellement aqueux, qui, par sa fluidité, permet à l'oxygène de se porter dans tous les tissus pour y accomplir les phénomènes de l'hématose.

D'après Chevreul, les tendons, le tissu jaune élastique, l'albumine coagulée, les cartilages desséchés, etc., absorbent des proportions d'eau variables, en rapport avec la texture[1]. Ainsi, le tendon redevient souple et satiné; le tissu jaune élastique reprend son élasticité ; le tissu cartilagineux sa flexibilité, etc., changements qui sont évidemment dus à l'absorption de l'eau, puisque toutes ces propriétés disparaissent à la suite d'une nouvelle dessiccation. A l'état frais, ces matières, comme les autres substances organiques, contiennent de l'eau, que l'on peut enlever directement dans le vide. A un certain degré de dessiccation, elles deviennent hygrométriques, perdent leur transparence lentement; rapidement, quand on les plonge dans l'eau. Elles conservent au contraire cette transparence quand on les met dans l'alcool, ce qui prouve bien l'influence de l'eau sur les propriétés physiques de la matière organisée.

En résumé, la vie n'est possible que par une succession non interrompue de combinaisons et de décompositions chimiques, lesquelles ne peuvent avoir lieu qu'en présence de l'eau agissant physiquement ou chimiquement. C'est donc surtout à ce liquide qu'il convient d'appliquer l'axiome des anciens : « *Corpora non agunt, nisi soluta.* »

1. Chevreul, *Annales de physique et de chimie*, t. XIX, p. 32, 1821.

EAUX MINÉRALES.

Les eaux qui tiennent en dissolution des principes susceptibles d'être utilisés en thérapeutique prennent le nom d'*eaux minérales*.

L'origine de beaucoup d'entre elles est encore obscure ; cependant, sous ce rapport, on peut les diviser assez exactement en deux séries, suivant qu'elles sont *chaudes* ou *froides :* les premières provenant des profondeurs du sol, notamment des terrains primitifs, des terrains de sédiment inférieur et des terrains volcaniques modernes, comme les eaux des Pyrénées, de Plombières, du Mont-Dor, de l'Islande, de Java, etc. ; les secondes dérivent des terrains de sédiment supérieur, ou des terrains de transition, comme celles d'Enghien, d'Epson, de Spa, de Vichy, etc.

Elles sont dites *thermales* lorsque leur température, au moment de leur émergence, est supérieure à 20°. En France, la source la plus chaude est celle de *Chaudes-Aigues*, dans le Cantal, qui atteint jusqu'à 80° ; mais on en connaît de plus chaudes encore à l'étranger : dans les Geysers d'Islande, la température peut atteindre ou même dépasser 100°.

Rien de plus variable que la composition des eaux minérales considérées dans leur ensemble. On peut même dire que parmi les matériaux de la croûte terrestre, il n'y en a pas qui, sous certaines influences, ne puissent se retrouver dans les eaux. Tantôt un produit insoluble devient soluble à la faveur d'un autre corps analogue, comme le chlorure d'argent que l'on peut retrouver à l'état de traces dans l'eau de la mer, à la faveur du chlorure de sodium ; tantôt des corps gazeux, comme l'acide carbonique, retiennent en dissolution certains sels, insolubles dans les conditions ordinaires. C'est ainsi que Struve, en soumettant sous pression la roche feldspathique de Bilin à l'action de l'eau chargée d'acide carbonique, a obtenu une solution contenant les mêmes matériaux que ceux que l'on rencontre dans les eaux minérales de cette localité.

Toutefois, il est à noter que la plupart des principes qui se dissolvent seulement dans des conditions spéciales, se déposent aisément dès que l'eau arrive à la surface du sol. Ainsi s'explique la formation des immenses dépôts de carbonate de chaux, de fer peroxydé, de silice, etc., que l'on trouve dans plusieurs stations thermales. Les villes de Carlsbad et de Vichy reposent sur des calcaires qui tirent leur origine des eaux minérales, autrefois fort abondantes dans ces parages. De nos jours même, on observe encore la formation de ces dépôts, comme à Saint-Allyre, en Auvergne. D'après Daubrée, les minerais de la famille des zéolithes, si communs à Plombières, se sont formés sur place, sous l'influence d'une eau minérale dont la température

peut s'élever jusqu'à 60°. On conçoit qu'une eau minérale puisse se conduire à la manière d'un réactif sur les matériaux qu'elle rencontre sur son passage.

Les corps que l'on rencontre le plus souvent dans les eaux minérales sont les suivants :

1° Des gaz, comme l'oxygène et l'azote, l'acide carbonique, l'acide sulfhydrique.

2° Des substances fixes très variées, telles que :

Des sels alcalins, principalement à base de soude, les sels de potasse étant beaucoup plus rares;

Des sels de chaux et de *magnésie;* des *sels de fer*, accompagnés parfois de traces de manganèse.

A ces corps, il faut ajouter : des acides minéraux, comme les acides sulfurique, silicique, arsénique, borique, etc.; des sels de lithine, de cæsium et de rubidium, toujours en très petite quantité; des sels ammoniacaux, d'alumine, de zinc, de cuivre, d'étain, de plomb, ces derniers à l'état de traces.

Enfin, ces corps peuvent être accompagnés de matières organiques, comme la glairine et la barégine, quelques acides appartenant à la série grasse, les corps assez mal définis désignés sous les noms d'acides crénique et apocrénique, etc.

Le tableau suivant résume les principales substances contenues dans les eaux minérales, suivant qu'elles sont acides ou basiques :

ACIDES	BASES	
Carbonique	Soude	
Sulfurique	Potasse	
Sulfhydrique	Chaux	
Chlorhydrique	Magnésie	
Borique		Strontium
Nitrique		Baryum
Fluorhydrique		Lithium
Iodhydrique		Manganèse
Bromhydrique		Fer
Phosphorique	Métaux	Étain
Arsénique		Aluminium
Arsénieux		Cobalt
Silicique		Titane
Crénique		Cuivre
Apocrénique		Nickel

Les quatre premiers acides sont les plus communs et les trois premières bases sont les plus répandues.

Quant à l'état précis de combinaison des acides avec les bases, on ne peut souvent que le conjecturer.

La multiplicité des principes contenus dans les eaux minérales rend leur classification difficile.

Pour établir cette classification, on a proposé d'avoir égard : à la température, au degré de minéralisation, à l'origine géologique, aux propriétés thérapeutiques les plus caractéristiques, à la composition chimique.

Si l'on remarque que la température n'est qu'une qualité secondaire; que le degré de minéralisation n'est pas en rapport avec l'activité thérapeutique; que l'origine géologique est plus ou moins hypothétique, on verra que la classification chimique, malgré les difficultés qu'elle présente, est cependant le seul moyen de grouper méthodiquement les eaux minérales. Pour cela, il faut avoir égard à la nature du principe chimique prédominant ou du principe curatif par excellence. C'est ainsi que l'eau de Vichy, qui renferme jusqu'à 5 grammes de bicarbonate de soude par litre, vient prendre place parmi les eaux *carbonatées sodiques;* que l'eau de Balarue, dans laquelle le chlorure de sodium domine, est une eau chlorurée sodique; que les eaux d'Orezza, de Bussangs, de Forges, de Spa, caractérisées par la présence du fer, sont rangées parmi les eaux ferrugineuses, malgré la petite quantité de sels de fer qu'elles renferment.

D'après cela, on peut diviser les eaux minérales en cinq grandes classes :

1° *Les eaux sulfurées.* Elles sont sodiques ou calciques.

2° *Les eaux chlorurées.* Elles peuvent être sodiques, sodiques sulfurées, sodiques bicarbonatées.

3° *Les eaux bicarbonatées*, sodiques, calciques ou mixtes.

4° *Les eaux sulfatées*, sodiques, calciques, magnésiques et mixtes.

5° *Les eaux ferrugineuses.*

I. *Eaux sulfurées.*

Elles sont caractérisées par la présence d'une petite quantité de principes sulfureux, ordinairement des sulfures alcalins, plus rarement de l'acide sulfhydrique.

Elles ont une saveur hépatique, une odeur d'œufs gâtés et ne renferment qu'une faible proportion de matières solides en dissolution, soit 25 à 35 centigrammes par litre. Avec les sels de plomb, elles se colorent en gris ou en noir avec dépôt de sulfure de plomb.

Fontan les a divisées en deux sections :

1° *Les eaux sulfureuses naturelles*, qui tirent leur origine des terrains primitifs et qui sont ordinairement thermales;

2° *Les eaux sulfureuses artificielles*, qui renferment primitivement des sulfates, lesquels, au contact des matières organiques, sont ramenés par réduction, à l'état de sulfures, réduction qui s'opère notamment dans les couches superficielles du sol.

Voici le tableau qui a été dressé par Fontan pour légitimer cette division :

EAUX SULFUREUSES NATURELLES. (*Sulfurées sodiques.*)	EAUX SULFUREUSES ARTIFICIELLES.
1° Terrains primitifs ou de transition.	1° Terrains de transition, secondaires ou tertiaires.
2° Isolées.	2° Voisines des sources salines.
3° Très peu chargées.	3° Quantité notable de substances salines.
4° Gaz azote pur.	4° Acides carbonique et sulfhydrique.
5° Substances organiques azotées.	5° Pas de substances azotées, ou à peine.
6° A peine des sels calcaires ou magnésiens.	6° Chlorures. Sels calcaires et magnésiens.
7° Sulfure de sodium.	7° Sulfure de calcium.
8° Thermales ou refroidies accidentellement.	8° Froides, ou réchauffées par des sources voisines.

Bien que dans leur ensemble, ces caractères soient exacts, on peut dire que cette division est trop systématique. D'ailleurs, on a vu que l'origine des eaux minérales est sujette à contestation. Il est préférable, dans l'état actuel de la science, de diviser les eaux minérales sulfurées en *sodiques* et en *calciques*, les premières répondant assez exactement aux *eaux naturelles*, les secondes aux *eaux artificielles* de Fontan.

1° *Eaux sulfureuses sodiques.*

Ce sont les plus importantes et les plus nombreuses. Elles comprennent presque toutes les eaux sulfureuses des Pyrénées.

Elles sont thermales, ayant une température comprise entre 30 et 55°; celles d'Ax et de Luchon pouvant marquer à l'émergence jusqu'à 60-70°.

Chose remarquable, elles n'ont pas d'odeur sulfureuse; celle-ci ne s'y développe qu'au contact de l'air ou sous l'influence des acides. On a remarqué, en outre, que l'intensité de leur odeur n'est pas en rapport avec leur richesse en soufre, mais dépend de la rapidité avec laquelle elles se décomposent à l'air.

Elles sont peu stables : limpides au début, elles ne tardent pas à se colorer légèrement en jaune verdâtre, puis elles finissent par devenir louches ou même tout à fait laiteuses.

Leur densité diffère à peine de celle de l'eau distillée, ce qui tient à la faible proportion de principes minéralisateurs qu'elles contiennent.

Elles possèdent une réaction alcaline prononcée.

Elles sourdent de bas en haut, en laissant dégager des bulles de gaz azote, exemptes d'acide carbonique. A l'ébullition, elles dégagent un peu d'acide sulfhydrique.

On a beaucoup discuté sur la nature chimique de ces eaux minérales.

Lonchampt a émis l'opinion que la soude y est à l'état caustique; Anglada, à l'état de carbonate; Fontan, à l'état de silicate. Filhol a trouvé du carbonate de soude, du sulfate de soude, du chlorure de sodium.

Pour Fontan, le principe sulfuré est du sulfhydrate de sulfure de sodium; pour Anglada et Filhol, c'est du monosulfure de sodium, dernière opinion qui est maintenant généralement admise par les chimistes.

En effet, lorsque l'on ajoute à ces eaux du sulfate de manganèse en léger excès, on précipite tout le soufre à l'état de sulfure de manganèse; or, si elles contenaient du sulfhydrate de sulfure, la moitié du soufre devrait rester dans le soluté à l'état d'acide sulfhydrique, ce gaz ne précipitant pas les sels manganeux.

Digérées en vase clos avec du carbonate de plomb, elles sont entièrement désulfurées; après ce traitement, à l'ébullition, elles ne dégagent pas d'acide carbonique, preuve évidente qu'elles sont minéralisées par un monosulfure, car un sulfhydrate de sulfure ne pourrait se décomposer qu'en mettant de l'acide carbonique en liberté :

$$2\,Na\,S.SH + 2\,C^2Pb^2O^6 = C^2Na^2O^6 + 4\,PbS + H^2O^2 + C^2O^4.$$

Avec un monosulfure, on a :

$$2\,NaS + C^2Pb^2O^6 = C^2Na^2O^6 + 2\,SPb.$$

Enfin, des feuilles d'argent ne se ternissent qu'à la longue dans les eaux des Pyrénées; or, ce métal attaque rapidement le sulfhydrate de sulfure de sodium.

Que si elles dégagent à l'ébullition un peu d'acide sulfhydrique, cela tient à la présence d'un peu de silice libre qui décompose le monosulfure.

Au contact de l'air, cette silice joue un rôle important dans les altérations qu'éprouvent les eaux sulfureuses, altérations qui consistent surtout dans un dégagement d'acide sulfhydrique, le reste du monosulfure se changeant en polysulfure et en hyposulfite.

En effet, pour peu que la silice se trouve en excès, il y a décomposition du monosulfure et formation de silicate de soude; le soufre se portera sur une autre portion de monosulfure, ce qui donnera lieu à un polysulfure ou à un dégagement d'acide sulfhydrique.

L'acide carbonique et l'oxygène de l'air donneront lieu à des transformations analogues :

$$4\ NaS + C^2O^4 + O^2 = C^2Na^2O^6 + 2\ NaS^2.$$

Ces diverses réactions rendent compte des modifications plus ou moins profondes que les eaux sulfureuses éprouvent à la longue; lorsqu'elles s'altèrent rapidement, c'est qu'elles renferment de la silice en quantité notable.

L'acide silicique domine-t-il, comme à Ax et à Luchon, les eaux deviennent rapidement louches dans les baignoires : il se forme du silicate de soude sous l'influence de l'oxygène, et la majeure partie du soufre se dépose.

Si les eaux de Barèges et de Cauterets, très riches en sulfure ne blanchissent pas comme les précédentes, mais prennent plutôt une teinte jaune verdâtre, cela tient à ce qu'il se forme de préférence un polysulfure sous la double influence de l'air et de l'acide carbonique. Ce polysulfure, à son tour, toujours sous l'influence de l'oxygène, finit par se transformer en hyposulfite, et même finalement en sulfate.

Indépendamment du monosulfure de sodium, qui forme la base des eaux sulfureuses des Pyrénées, on trouve dans ces dernières des matières organiques très remarquables.

Que l'on soumette à l'évaporation une de ces eaux riches en matières organiques, elle prendra, vers la fin de l'évaporation, une teinte jaune et laissera dégager une odeur de bouillon. Toute l'eau ayant disparu, le résidu se charbonnera au feu, en dégageant un peu d'ammoniaque.

Ces caractères sont dus à une matière organique azotée, *la barégine.*

Dissoute dans l'eau, la barégine précipite abondamment par les sels de plomb; le nitrate d'argent y forme un précipité blanc, qui prend rapidement une teinte rougeâtre.

Elle est très altérable; en se décomposant, elle forme des dépôts gélatineux, amorphes, plus ou moins transparents, que l'on désigne sous le nom de *glairine.*

La glairine est molle, onctueuse au toucher, d'un blanc grisâtre; parfois la masse est colorée en rose, en rouge ou même en noir, par suite de la présence d'un peu de sulfure de fer. Elle ne se dépose, en quantité notable, qu'à une certaine distance du point d'émergence, dans les canaux et les réservoirs, ce qui indique bien qu'elle provient d'une altération de la barégine sous l'influence de l'air.

Bien que contenant de l'azote au nombre de ses éléments, la glairine s'éloigne par sa composition des matières albuminoïdes; ce qui la caractérise surtout; c'est qu'elle laisse à l'incinération de grandes quantités de silice : M. Bouis a trouvé des

variétés de glairine qui contenaient jusqu'à 80 0/0 de silice. Voici du reste, d'après ce savant, la composition de quelques échantillons de glairine :

GLAIRINE.	Carbone.	Hydrogène.	Azote.	Cendres.
Glairine grise	48,69	7,70	8,10	30,22
— rouge	44,06	6,69	5,57	35,
— verte	35,70	6,95	5,60	40,07

Ces matières organiques, barégine et glairine, servent de nourriture à une conferve filamenteuse, la *sulfuraire;* toutefois, cette matière organisée ne se rencontre que dans les eaux dont la température est inférieure à 50°. Tantôt les filaments flottent librement dans le liquide, tantôt ils se groupent autour de la glairine sous forme de houppes cotonneuses. Au microscope, les filaments apparaissent comme de petits tubes cylindriques, unis, transparents, remplis de globules arrondis. Chose curieuse, cette conferve ne contient pas de soufre et donne, à l'incinération, une énorme quantité d'acide silicique contenant des traces d'iode. Elle se rapproche donc, par sa composition, de la glairine.

Le tableau suivant indique la quantité de monosulfure de sodium contenue dans un litre d'eau des principales sources sulfureuses des Pyrénées :

NOMS DES STATIONS THERMALES.	NOMS DES SOURCES.	Sulfure de sodium.
Barèges	Grande-Douche	0,0407
Labassère		0,045
Bonnes	Vieille	0,0217
Cauterets	César-Vieux	0,0297
Luchon	Pré n° 1	0,0780
—	Bayen	0,0773
—	Reine	0,0555
Ax	Canons	0,0294
Eaux-Chaudes	Lercy	0,0062
Gazost	Burgade	0,0057
Vernet	Petit-Saint-Sauveur n° 1	0,0406
Amélie-les-Bains	Grand-Escaldadou	0,0205
—	Petit-Escaldadou	0,0217
—	Maniolet	0,0135
Olette	Saint-André	0,0283

Les autres matériaux que l'on y trouve sont les suivants : silice, chlorure de sodium, carbonate et silicate de soude ; des traces de magnésie, de fer, d'alumine.

Voici, comme exemples, la composition des eaux de Barèges et de Cauterets.

EAU DE BAREGES. *Source Barzun.* (*Boullay et Henry* (1843.)	
Sulfure de sodium	0,033
Chlorure de sodium — de potassium — de magnésium	0,177
Sulfate de soude — de chaux Carbonate de soude	0,064
Silicate de soude — de chaux	0,106
Oxyde de fer Barégine	0,030
Total	0,350

CAUTERETS. *Source La Raillère.* (*Longchamps.*)	
Sulfure de sodium	0,0194
Chaux	0,004487
Soude	0,003596
Magnésie	0,000445
Sulfate de soude	0,044317
Chlorure de sodium	0,049576
Acide silicique	0,061097
Barégine Potasse Ammoniaque	Traces
Azote	0lit,004
Total	0,182718

2° *Eaux sulfurées calciques.*

On sait que le sulfate de chaux est très répandu dans la nature. Lorsque de l'eau saturée de ce sel, traverse ensuite des terrains contenant des matières organiques, l'oxygène du sel est enlevé par ces dernières, ce qui donne lieu à de l'eau, de l'acide carbonique et du sulfure de calcium.

Une partie de l'acide carbonique réagit sur le sulfure, d'où résulte un peu d'acide sulfhydrique, que l'on rencontre le plus souvent à l'état de liberté.

Les eaux sulfureuses calciques se distinguent donc surtout des précédentes, non seulement par la nature du métal, mais encore par la présence de notables proportions d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique.

Il faut ajouter aussi qu'elles sont généralement froides et qu'elles contiennent davantage de principes salins en dissolution, surtout du chlorure de sodium.

L'eau d'Aix-la-Chapelle renferme environ 3 grammes par litre de sel marin, tandis que l'eau d'Uriage, que l'on range peut-être à tort parmi les sulfureuses, en contient jusqu'à 7 grammes.

Les eaux sulfureuses calcaires, moins importantes que les sodiques, sont surtout les suivantes : Allevard, Salies, Brides, Enghien, Pierrefonds, en France ; Schinznach, en Suisse, Nenndorf, en Allemagne ; Viterbe, en Italie.

Voici la composition de celle d'Allevard et d'Enghien :

ALLEVARD. (*Dupasquier.*)	
Acide sulfhydrique libre	0,0247
— carbonique	0,079
Azote	0,004
Carbonate de chaux	0,305
— de magnésie	0,010
Sulfate de soude	0,535
— de magnésie	0,523

ENGHIEN. *Source Cotte.* (*De Puisaye et Leconte.*)	
Acide sulfhydrique libre	0,025541
— carbonique	0,119580
Azote	0,019560
Carbonate de chaux	0,217850
— de magnésie	0.016766
Sulfate de potasse	0,008903
— de soude	0,050310

ALLEVARD. (*Dupasquier.*)	
Sulfate de chaux	0.298
Chlorure de sodium	0,503
— de magnésium	0,061
Acide silicique	0,005
Glairine	indét.
Alumine, Fer	traces

ENGHIEN. Source Cotte. (*De Puisage et Leconte.*)	
Sulfate de chaux	0,319093
— de magnésie	0,090514
— d'alumine	0,039045
Chlorure de sodium	0,039237
Acide silicique	0,028782
Matière organique azotée	indét.
Oxyde de fer	traces

EAUX CHLORURÉES SODIQUES.

Ces eaux, désignées encore sous les noms d'*Eaux salines chlorurées, d'eaux salines* ou simplement d'*eaux salées*, constituent une classe très naturelle caractérisée par la prédominance du chlorure de sodium. Les *eaux de mer* viennent se ranger dans cette catégorie.

Tantôt le sel est rencontré au passage par des eaux qui le dissolvent; tantôt il est pris par place, comme dans le Jura et dans les houillères chargées de sel gemme.

Rien n'est plus variable que leur richesse en matières salines; on y trouve depuis un gramme, et même moins, de sel marin, jusqu'à 30 grammes par litre. Aussi les a-t-on divisées en eaux *faibles*, *moyennes* et *fortes* suivant leur concentration.

Indépendamment du chlorure de sodium, on peut y rencontrer une foule de sels: chlorure de magnésium, bicarbonates, sulfates de soude, de chaux, de magnésie; parfois même des sulfures, comme à Uriage; du fer, à l'état de carbonate; de l'acide carbonique libre, de l'arsenic, des bromures, des iodures, etc., ces derniers sels se concentrent surtout dans les *eaux mères*. C'est ainsi que Figuier, Ozann et Bromeis ont signalé des bromures de potassium, de sodium, de calcium, et de magnésium dans les sources de Kreuznach, de Nauheim, de Salies; Dumas, Favre et Pelouze, du bromure de potassium dans celle de Salins; Morin, du bromure de magnésium dans celles de Bex, etc.

On admet généralement trois divisions dans les eaux chlorurées sodiques : elles sont *simples*, *sulfureuses* ou *bicarbonatées*, chacune de ces divisions comprenant des eaux faibles, moyennes et fortes.

Parmi les eaux chlorurées *simples*, on peut citer celles de Bourbonne en France, celles de Kissingen en Bavière.

BOURBONNE. (*Mialhe et Figuier.*) *Fontaine chaude.*	
Acide carbonique	18
Oxygène	4,51
Azote	77,49
Carbonate de chaux	0,108

KISSINGEN. (*Liebig.*) *Source Rakoczy.*	
Acide carbonique (500 gr.)	1574^{cc}
Chlorure de potassium	0,28690
— sodium	5,82200
— magnésium	0,34240

BOURBONNE.

(*Mialhe et Figuier.*)

Fontaine chaude.

Sulfate de chaux	0,899
Sulfate de potasse	0,149
Chlorure de sodium	5,771
— de magnésium	0,392
Bromure de sodium	0,065
Silicate de soude	0,120
Alumine	0,030

KISSINGEN.

(*Liebig.*)

Source Rakoczy.

Chlorure de lithium	0,02000
Bromure de sodium	0,00840
Nitrate de soude	0,00930
Sulfate de magnésie	0,58710
— chaux	0,38937
Carbonate de magnésie	0,01704
Phosphate de chaux	0,00561
Carbonate de chaux	1,06096
— de fer	0,03157
Acide silicique	0,01290

Indépendamment des nombreux sels contenus dans l'eau de Kissingen, Liebig a encore signalé la présence de traces d'ammoniaque, d'iodure de sodium, de borate de soude, de sulfate de strontiane, de fluorure de calcium, d'alumine et de manganèse.

Les eaux de la Bourboule et de Sainte-Nectaire, en France, appartiennent aux chlorurées sodiques bicarbonatées.

Dans l'eau de la Bourboule, Thénard a reconnu la présence de l'arsenic. Dans un litre, il a trouvé :

Arsenic métallique	0,0085
Acide arsénique	0,01302

Ces eaux arsenicales ont été analysées dernièrement, d'une manière très complète par M. le professeur Riche, qui a donné le tableau suivant :

SOURCES.	Choussy nº 1.	Choussy nº 2.	Perrières.	Sédaiges.	La Plage.	Fenestre. nº 1.	Fenestre nº 2.
Résidu par litre	4,285	4,685	4,709	5,600	2,160	0,570	0,870
Arsenic	0,0046	0,0036	0,0064	0,0063	0,0014	0,0010	0,0010
Acide arsénieux	0,00607	0,00475	0,0084	0,0083	0,0018	0,0013	0,0013
— arsénique	0,00705	0,00552	0,0098	0,0096	0,0021	0,0015	0,0015
Arséniate de soude	0,0191	0,0149	0,0262	0,0262	0,0058	0,0041	0,0041
Acide carbonique	1,216	1.292	1,310	1,275	0,620	0,274	0,349
— chlorhydrique	1,595	1,793	1,816	1,657	0'794	0,109	0,208
— sulfurique	0,115	0,113	0,105	0,114	0,055	0,009	0,019
— silicique	0,110	0,090	0,055	1,213	0,090	0,068	0,059
Soude	2,226	2,261	2,156	2,091	0,951	0,272	0,397
Potasse	0,107	0,106	0,112	0,111	0,071	0,015	0,021
Lithine	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Chaux	0,064	0,064	0,060	0,077	0,035	0,009	0,900
Magnésie	0,013	0,014	0,019	0,024	0,018	0,007	0,008
Alumine	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Peroxyde de fer	0,035	0,014	0,014	0,037	0,007	0,005	0,007
Oxyde de manganèse	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Matières organiques	»	»	»	»	»	»	»

Les *eaux chlorurées sodiques sulfureuses* sont peu nombreuses.

Citons celles d'Aix-la-Chapelle, en Prusse; de Weilbach, dans le Nassau; de Saint-Gervais, en Savoie; de Mehadia, en Autriche; de Harrowgate, en Angleterre.

AIX-LA-CHAPELLE.
Source de l'Empereur.
(Liebig.)

Azote	66,98
Acide carbonique	30,89
Formène	1,82
Hydrogène sulfuré	0,31
Chlorure de sodium	2,6394
Bromure de sodium	0,0036
Iodure de sodium	0,0005
Sulfure de sodium	0,0095
Carbonates de soude, de chaux, de magnésie, de fer	0,8698
Sulfate de soude, de potasse	0,4371
Silice	0,0661
Matières organiques	0,0751
Traces de lithium, de strontium, de manganèse, d'alumine, etc.	

WEILBACH.
(Frésénius.)

Acide carbonique	168^{cc},8
— sulfhydrique	90^{cc},1
Sulfate de potasse	0,0298
Chlorure de potassium	0,0215
— de sodium	0,2083
Bicarbonate de soude	0,3123
— de lithine	0,0006
— de baryte	0,0009
— de strontium	0,0001
— de chaux	0,2909
— de magnésie	0,2758
Phosphate d'alumine	0,0001
— de chaux	0,0002
Acide silicique	0,0111
Matière organique	0,0037

EAUX DE MER.

Les eaux de la mer et des amas d'eau, qui communiquent ou ont communiqué avec la mer à une époque reculée, doivent être rangées parmi les eaux chlorurées sodiques.

En effet, le chlorure de sodium constitue la plus grande partie des matériaux salins qu'elles renferment, depuis vingt-trois grammes jusqu'à trente grammes par litre.

En dosant ce sel à l'aide d'une dissolution titrée d'azotate d'argent, on est arrivé aux résultats suivants :

La salure augmente avec la profondeur; elle diminue à l'embouchure des grands fleuves; à une petite distance des côtes, elle augmente notablement pendant la marée montante. Reiset et Pelouze expliquent ce dernier résultat en faisant remarquer que le mélange d'eau salée et d'eau douce se fait plus complètement lorsque la mer est haute que lorsqu'elle est basse.

Indépendamment du chlorure de sodium, l'eau de mer contient : des chlorures de potassium et de magnésium; des sulfates de potasse, de chaux, de magnésie; de petites quantités de carbonate et de phosphate de chaux; de la silice, des bromures et des iodures; enfin, des traces plus ou moins appréciables de toutes les matières qui peuvent être enlevées au sol. C'est ainsi que Malaguti, Durocher et Sarzeau ont trouvé dans l'Océan des traces de plomb, de cuivre, d'argent.

D'après Forchlammer, l'eau de mer qui séjourne près des côtes, sur une marne argileuse, devient plus riche en chaux et plus pauvre en magnésie. A mesure qu'on

se rapproche de la mer Noire, la Méditerranée s'appauvrit en magnésie : A Gibraltar, la proportion de magnésie est de 0,002133; à Malte, 0,002074; à Corfou, 0,001826. Il y a donc dans les proportions de sels et dans leur nature des variations qui peuvent tenir aux causes les plus diverses.

On sait que les eaux douces peuvent contenir depuis $^1/_{30}$ jusqu'à $^1/_{20}$ de leur volume d'un mélange d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique, le premier de ces gaz y entrant pour 32 pour 100; et le second, au plus pour 4 pour 100. Les eaux de mer renferment seulement de $^1/_{50}$ à $^1/_{45}$ de leur volume d'un mélange gazeux dans lequel l'oxygène est représenté par 33 pour 100 et l'acide carbonique par 9 à 10 pour 100.

Toutefois, après une série de beaux jours, et surtout dans le voisinage d'une végétation marine abondante, l'acide carbonique diminue notablement et la proportion d'oxygène peut s'élever jusqu'à 39 pour 100. Enfin, d'après Lewy, pendant le jour, l'oxygène augmente légèrement, tandis que l'acide carbonique diminue proportionnellement.

La température est également très variable, suivant les régions. Sous l'équateur, elle peut s'élever jusqu'à 27°-28°; à mesure que l'on s'avance vers les pôles, elle diminue assez régulièrement, malgré les courants et les marées. Dans le voisinage du Spitzberg, même pendant l'été, elle ne s'élève guère au-dessus de 6°. Enfin, elle diminue avec la profondeur, car, même sous l'équateur, à 3 ou 4000 mètres, elle n'est plus que de 2° ou 3°.

La densité éprouve des variations sensibles; l'eau de la Méditerranée a une densité égale à 1,0293. C'est la plus considérable. Celle de la mer Glaciale, qui est la plus faible est seulement de 1,00057. Ces différences sont évidemment en rapport avec la quantité de matières solides tenues en dissolution, le résidu sec variant entre 0,032 et 0,037 du poids de l'eau.

L'eau qui s'évapore continuellement à la surface de la mer est nécessairement de l'eau sensiblement pure, qui ne retourne à son point de départ qu'après avoir traversé les continents et s'être chargée de tous les corps solubles qu'elle a rencontrés sur son passage. Il en résulte que la proportion des matériaux solides en dissolution dans l'eau de mer doit augmenter avec le temps. Il faut remarquer cependant qu'une notable quantité des sels de chaux est assimilée par les mollusques et les zoophytes, et ramenée en partie à l'état insoluble par les êtres vivants.

La distillation de l'eau de mer, en vue de la rendre potable, a été tentée il y a deux siècles par le physicien anglais Hauton. Ce problème a été poursuivi par différents expérimentateurs; par Gautier, médecin de Nantes, au commencement du dix-huitième siècle; par Poissonnier, en 1772; de nos jours, par Clément et Freycinet. Tout récemment, MM. Peyre et Rocher ont imaginé un appareil qui fait servir le combustible nécessaire à la cuisine de l'équipage pour produire de l'eau douce dans les voyages au long cours. On rend cette eau potable en l'aérant par le battage : elle contient alors l'oxygène, l'azote et l'acide carbonique que l'on rencontre dans les eaux de rivières.

L'appareil Normandy permet d'obtenir du premier coup de l'eau aérée : la vapeur, avant sa condensation, se mêle à l'air qui circule dans l'intérieur de l'appareil. On peut donc dire que ce problème économique est résolu.

Voici maintenant quelques analyses qui indiquent la composition des eaux de la mer, suivant les régions.

La mer du *Nord* offre une fixité remarquable dans toute son étendue. Dans le voisinage de Heligoland, sa densité est de 1,0234 à 15°; un litre d'eau renferme, d'après Backs :

Chlorure de sodium	23gr.58
— de potassium	1 01
— de magnésium	2 77
Sulfate de magnésie	1 99
— de chaux	1 11

Muller et Duménil y ont constaté la présence de la silice, des bromures, des iodures et d'un peu de matières organiques.

D'après Murray, l'océan Atlantique est plus chargé : sa densité s'élève à 1,0286 et il donne par litre jusqu'à 36,3 de résidu salin; d'après Gay-Lussac il y a 25 grammes de sel marin, tandis que la Manche en contient jusqu'à 27 grammes.

L'eau de la Méditerranée est encore plus salée, puisqu'elle possède la composition suivante, d'après Usiglio :

Chlorure de sodium	29gr.424
— de potassium	0 505
— de magnésium	3 219
— de calcium	6 080
Sulfate de magnésie	2 477
— de chaux	1 357
Carbonate de chaux	0 144
Bromure de sodium	0 556
Peroxyde de fer	0 003
	43 735

Les sels sont moins abondants dans les mers intérieures, comme on peut le voir, d'après les analyses de Gobel sur les eaux de la mer Noire, la mer d'Azow et la mer Caspienne.

SUBSTANCES SALINES.	Mer Noire. D = 1,01365	Mer d'Azow. D = 1,0097	Mer Caspienne. D = 0,00539.
Chlorure de sodium	14,0195	9,6583	3,6731
— de potassium	0,1892	0,1279	0,0761
— de magnésium	1,3045	0,8870	0,6324
Sulfate de magnésie	1,4700	0,7641	1,2389
— de chaux	0,1047	0,2879	0,4903
Bicarbonate de magnésie	0,2086	0,1286	0,0129
— de chaux	0,3646	0,0221	0,1705
Bromure de magnésium	0,0052	0,0035	Traces.

Par exception, certaines mers, ou mieux certains lacs, contiennent des proportions énormes de matières salines. Tel est le cas de la mer Morte, dont les eaux sont d'une limpidité remarquable, mais dont la salure est tellement forte que les ani-

maux ne peuvent y vivre, les sels magnésiens s'y rencontrent d'une façon exceptionnelle; d'après Boutron et Henry, voici leur composition :

Chlorure de sodium.	110gr.03
— de potassium.	1 66
— de magnésium.	16 96
— de calcium.	6 80
Sulfates (NaO-MgO-CaO).	2 33
Carbonates terreux.	9 53
Silice et matière organique.	2
Bromures, azotates, oxydes de fer. . . .	Traces
	149 31

Du reste, la composition de ces eaux varie suivant les saisons: Gay-Lussac a trouvé par litre 262,4 de matières solides; Lavoisier, Macquer, Lesage, 433,75; Klaproth, 426, etc. Ces divergences s'expliquent naturellement en remarquant que la salure de la mer Morte doit diminuer pendant la saison des pluies, puisqu'elle reçoit plusieurs cours d'eau, comme le Jourdain.

EAUX BICARBONATÉES.

Ce sont des eaux chargées d'acide carbonique et qui contiennent surtout des bicarbonates. On les désignait autrefois sous les dénominations d'*eaux acidules gazeuses*, d'*eaux alcalines*, etc., expressions inexactes qui doivent être abandonnées.

On peut les diviser en deux séries, suivant qu'elles sont à base de soude ou de chaux.

1° *Eaux bicarbonatées sodiques.*

Leur origine est volcanique. Elles viennent se grouper, en France, autour des montagnes de l'Auvergne, comme les eaux sulfureuses sodiques se groupent autour des Pyrénées.

L'acide carbonique est souvent accompagné des acides sulfurique et chlorhydrique, combinés à la soude, à la potasse, à la chaux, à la magnésie, au fer. On y trouve aussi de l'arsenic et des matières organiques.

L'acide carbonique y existe en excès, à l'état de liberté, maintenant par sa présence, à l'état de dissolution, une partie de ces principes minéralisateurs.

Lorsque ce gaz vient à se dégager partiellement, ce qui a lieu au contact de l'air, il se forme des dépôts plus ou moins abondants. On retrouve donc ici, comme dans les eaux sulfureuses, des eaux minérales altérables, mais dont l'altération est due à une cause purement physique : la séparation spontanée de l'un des principes minéralisateurs. Voici, du reste, ce qui arrive à la suite de cette séparation :

La plus grande partie de la chaux et de la magnésie, ramenées à l'état de carbonates neutres, se précipite, entraînant la silice, lorsqu'elle y existe simultanément. Les sels de potasse et de soude, sous forme de carbonates, restent en dissolution; il en est de même des chlorures et des sulfates qui n'éprouvent aucun changement. Enfin, les faibles quantités d'iode et d'arsenic que l'on y trouve également, se retrouvent dans l'eau minérale.

Les eaux bicarbonatées par excellence sont celles de Vichy, dont voici la composition, d'après Bouquet :

SUBSTANCES DISSOUTES.	Grande grille.	Hôpital.	Célestins.	Sauly.	Mesdanes.	Hauterive.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Acide carbonique	0,908	1,067	1,049	1,750	1,908	2,189
Bicarbonate de soude	4,883	5,029	5,103	4,910	4,016	4,687
— de potasse	0,352	0,440	0,315	0,527	0,189	0,189
— de magnésie...	0,303	0,200	0,328	0,238	0,425	0,501
— de strontiane..	0,003	0,005	0,005	0,005	0,003	0,003
— de chaux	0,434	0,570	0,462	0,710	0,604	0,452
— de fer........	0,004	0,004	0,004	0,028	0,026	0,017
— de manganèse..	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Sulfate de soude..........	0,291	0,291	0,291	0,314	0,250	0,291
Phosphate de soude	0,130	0,046	0,091	0,081	Traces.	0,046
Arséniate de soude........	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002
Borate de soude	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Chlorure de calcium.......	0,534	0,518	0,534	0,534	0,355	0,534
Silice....................	0,070	0,050	0,060	0;065	0,032	0,071
Matière organique.........	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
TOTAUX.......	7,914	8,222	8,244	9,165	7,811	8,956

2° *Eaux bicarbonatées calciques.*

Elles sont caractérisées par la présence du carbonate de chaux, ordinairement accompagné de sulfate de chaux. Elles sont gazeuses, d'où les noms d'*eaux acidules calcaires*, d'*eaux acidules simples*, qui servent encore à les désigner.

La plupart sont froides, peu minéralisées, et renferment du fer en quantité notable.

Voici, comme exemple, la composition des eaux de Saint-Galmier et de Royat, en France :

EAUX DE SAINT-GALMIER.

Source Fonfort.

(*O. Henry.*)

Acide carbonique libre...........	1,200
Bicarbonate de chaux............ } — de magnésie......... } — de soude............ }	1,037
— de strontiane.........	0,007
— de fer........ ..... } — de manganèse........ }	0,009
Sulfate de soude................	0,079
— de chaux................	0,180
Azotate de magnésie.............	0,060
Chlorure de sodium	0,216
Silice, alumine.................	0,036
Matière organique non azotée	0,024

EAUX DE ROYAT (*Lefort.*)	Royat.	Saint-Martin	Les Roches
	lit.	lit.	lit.
Acide carbonique libre..	0,377	0,532	0,831
Bicarbonate de soude ...	1,349	0,421	0,428
— de potasse..	0,455	0,365	0,312
— de chaux..	1,	0,955	0,822
— de magnésie	0,677	0,611	0,514
— de fer.....	0,040	0,042	0,042
— de mangan..	Traces.	Traces.	Traces.
Sulfate de soude......	0,185	0,163	0,123
Phosphate de soude....	0,018	0,007	0,005
Arséniate de soude	Traces.	Traces.	Traces.
Chlorure de sodium ...	1,728	1,682	0,165
Silice...............	0,156	0,102	0,089
Iodure, bromure, alumine, matière organique.............	Traces.	Traces.	Traces.

EAUX SULFATÉES.

Elles renferment surtout des sulfates de soude, de chaux et de magnésie, suivant la nature des terrains qu'elles traversent. Dans les terrains de formation moderne, c'est le sulfate de chaux qui domine.

Suivant la nature de la base, on peut les sérier en *sodiques*, *calciques*, *magnésiques*.

Leur température est aussi variable que la proportion des principes fixés qu'elles renferment : règle générale, leur minéralisation est en raison inverse de leur température.

1° *Eaux sulfatées sodiques,*

Très rares en France; on y range les eaux thermales de Plombières, bien que l'on puisse avec autant de raison les rattacher à un autre groupe, par exemple aux eaux silicatées ou aux bicarbonatées sodiques.

En France, les plus importantes sont celles de Miers, dans le Lot, et d'Evaux, dans la Creuse. Elles sont gazeuses et bicarbonatées. Toutefois le sulfate de soude y est en trop faible proportion pour que l'on puisse les ranger parmi les eaux purgatives.

C'est surtout en Bohême que l'on rencontre des eaux minérales caractérisées par la présence du sulfate de soude. Celles de Karlsbad, bien que thermales au plus haut degré, contiennent en outre une énorme quantité d'acide carbonique.

PLOMBIÈRES. *Source du Crucifix.* (*Henry et Lhéritier.*)		KARLSBAD. *Le Sprudel.* (*Gottl.*)	
Acide silicique	0,0200	Acide carbonique libre	210^{cc},59
Alumine	0,0120	Azote	0, 85
Silicate de soude	0,0518	Sulfate de soude	2^{gr},154
— de potasse	0,0080	— de potasse	0, 053
— de chaux et magnésie.	0,0454	Chlorure de sodium	1, 256
Chlorure de sodium / — de potassium	0,0450	Carbonate de soude	1, 304
		— de chaux	0, 290
Sulfate de soude (anhydre)	0,081	— de magnésie	0, 057
Arséniate de soude	0,0006	— de fer	0, 004
Iodure. Phosphates. Borates / Fluorures. Mat. organiques	traces	Phosphate d'alumine	0, 030
		Silice	0, 151

2° *Eaux sulfatées calciques.*

Les eaux sulfatées calciques sont ordinairement thermales, plutôt tièdes que chaudes. Elles sont généralement peu minéralisées, soit d'un à trois grammes d'éléments solides par litre.

Toutes sont bicarbonatées et contiennent une notable quantité d'acide carbonique. Bien que le sulfate de chaux soit un sel très altérable, elles ne sont point sulfureuses.

Parmi ces eaux, citons celles de Cransac, dans l'Aveyron; d'Aulus, dans l'Ariège; de Contrexeville et de Saint-Amand, dans les Vosges, etc.

BAGNÈRES-DE-BIGORRE.
Source du Dauphin.
(*Ganderax et Rosière.*)

Acide carbonique	58
Azote	54
Oxygène	8
Chlorure de magnésium	0gr,104
— de sodium	0, 040
Sulfate de chaux	1, 900
— de soude	0, 400
Carbonate de chaux	0, 112
— de magnésie	0, 019
— de fer	0, 114
Acide silicique	0, 044
Matières organiques	0, 017
Perte	0, 020
	2, 800

CONTREXEVILLE.
Source du Pavillon.
(*O. Henry.*)

Acide carbonique libre	0gr,19
Bicarbonate de chaux	0, 679
— de soude	0, 197
— de magnésie	0, 220
— Fer mang. strontiane	0, 010
Sulfate de chaux	1, 150
— de magnésie	0, 190
— de soude	0, 130
Chlorure alcalin	0, 140
— de magnésium	0, 040
Silice et alumine	0, 120
Arsenic. Phosphates / Matières azotées	0, 070
	2, 941

3° *Eaux sulfatées magnésiques*

Caractérisées par la présence du sulfate de magnésie.

Les seules sources magnésiques qui sont connues en France sont celles de Sermaize et de Montmirail. Les plus célèbres sont celles de Sedlitz, de Pullna et de Saidschutz en Bohème; de Friedrichshall, en Allemagne.

La prédominance du sulfate de magnésie est loin d'être également accusée dans toutes ces eaux amères et purgatives ; c'est ainsi que celle de Friedrichshall est en réalité une eau sulfatée mixte, puisqu'elle contient à la fois des sulfates de magnésie, de potasse, de soude et de chaux; des chlorures de sodium et de magnésie; des carbonates de magnésie et de chaux, tenus en dissolution par l'acide carbonique, etc.

EAU DE PULLNA.
(*Barruel.*)

Acide carbonique	indét.
Sulfate de magnésie	33,556
— de soude	21,889
— de chaux	1,184
Carbonate de chaux	0,010
— de magnésie	0,540
Chlorure de sodium	3
— de magnésium	1,860
Matières organiques	0,400
Fer	0,001

FRIEDRICHSHALL.
(*Liebig.*)

Acide carbonique libre	0,402
Sulfate de magnésie	5,150
— de soude	6,056
— de potasse et chaux	1,544
Chlorure de sodium	7,956
— de magnésium	3,939
Bromure de magnésium	0,114
Carbonate de magnésie	0,519
— de chaux	0,014
Fer. Alumine. Silice	traces

EAUX FERRUGINEUSES.

Elles renferment du fer qui s'y trouve ordinairement à l'état de carbonate ou de sulfate.

Elles sont caractérisées par un goût styptique, bien que le fer y soit toujours en faible proportion; par leur tendance à former des dépôts ocracés, surtout quand elles sont bicarbonatées.

Il est évident qu'il ne faut pas ranger parmi les eaux ferrugineuses toutes celles qui renferment du fer, mais seulement celles qui sont surtout caractérisées par la présence de ce métal. Rien d'étonnant, du reste, à ce que le fer soit si souvent uni aux principes minéralisateurs les plus divers, car ce corps existe à profusion dans le sol notamment à l'état d'oxyde, soluble dans une eau chargée d'acide carbonique.

Aussi le fer se rencontre-t-il le plus souvent à l'état de bicarbonate de protoxyde; plus rarement à l'état de sulfate; très rarement combiné à des matières organiques encore mal définies, les acides crénique et apocrénique de Berzélius. Il n'est pas étonnant dès lors que presque toutes les eaux bicarbonatées, celles de Vichy par exemple, soient ferrugineuses.

Elles sont presque toujours froides, notablement gazeuses; ayant une saveur atramentaire, et donnant lieu à des dépôts ocracés.

Les eaux sulfatées possèdent en partie ces caractères, à cela près qu'elles sont peu gazeuses ou même exemptes d'acide carbonique, comme celles de Passy, près Paris.

Parmi les eaux ferrugineuses les plus remarquables, citons : les sources d'Orezza en Corse; de Bussangs, dans les Vosges; de Soultzbach, dans le Bas-Rhin; de Forges, dans la Seine-Inférieure; de Spa, en Belgique; de Rippoldsau, dans le grand-duché de Bade.

ORREZZA. (*Poggiale*).	
Acide carbonique	1lit,248
Air	0, 011
Carbonate de chaux	0,602
— de magnésie	0,074
— de fer	0,128
Manganèse. Cobalt. Lithine.	traces
Sulfate de chaux	0,021
Chlorures alcalins	0,014
Silice et alumine	0,010
Arsenic. Chlorure de calcium / Matières organiques	traces

RIPPOLDSAU. (*Bunsen*).	
Acide carbonique libre	2gr,0814
Bicarbonate de chaux	1,947
— de magnésie	0,376
— ferreux	0,059
— manganeux	0,010
Sulfate de chaux	0,017
— de magnésie	0,019
— alcalin	0,917
Chlorure de magnésium	0,044
Alumine	0,003
Silice	0,086

EAUX ARTIFICIELLES

Les altérations qu'éprouvent par le transport les eaux minérales, le faible

débit d'un grand nombre de sources, les variations qui doivent nécessairement survenir avec le temps dans la composition chimique sont autant de raisons qui ont donné l'idée de créer de toutes pièces des eaux minérales. C'est ainsi que l'on a cherché à imiter artificiellement les eaux de Plombières, de Balaruc, de Barèges, de Sedlitz, de Vichy, de Seltz, etc.

Si l'on veut avoir, par exemple, une eau de Seltz artificielle, il est évident qu'il faut avoir recours aux analyses de l'eau de Seltz prise à la source. Or, d'après Henry, cette eau minérale a la composition suivante :

Acide carbonique par litre	2,740
Bicarbonate de soude	0,999
— de chaux	0,551
— de magnésie	0,209
Chlorure de sodium	2,040
— de potassium	0,001
Sulfate de soude anhydre	1,050
Phosphate de soude	0,040
Silice et albumine	0,050
Carbonate ou oxyde de fer	0,030
Bromure alcalin	Traces

On fabrique une eau analogue, mais non identique, en prenant les sels suivants :

Chlorure de calcium cristallisé	0,50
— de magnésium cristallisé	0,40
Sel marin	1,60
Sulfate de soude cristallisé	0,08
Phosphate de soude	0,10

On fait dissoudre les sels de soude dans l'eau, puis les chlorures, dans une autre quantité d'eau; on mélange les deux dissolutions, de manière à obtenir un litre de liquide que l'on charge de cinq fois son volume d'acide carbonique.

On est même arrivé, dans l'industrie, à supprimer tous les sels, de telle sorte que l'eau de Seltz ordinaire, telle qu'on la trouve sur les tables, n'est autre chose que de l'eau ordinaire chargée d'acide carbonique.

Dans les fabriques où l'on prépare en grand ce produit, les opérations comprennent :

1° La préparation de l'acide carbonique;

2° Les appareils nécessaires pour saturer l'eau et l'emprisonner dans les bouteilles destinées à la consommation.

Pour préparer le gaz, le moyen le plus simple consiste à attaquer par un acide un carbonate, celui de chaux ou de magnésie, par exemple : l'acide chlorhydrique est réservé pour le marbre, tandis que l'acide sulfurique est préféré pour attaquer la craie et la dolomie. Le gaz, après avoir été lavé à l'eau et sur du carbonate sec, est recueilli dans un gazomètre, d'où on l'extrait pour opérer la saturation de l'eau.

Dans le procédé Ozouf, l'acide carbonique est produit économiquement par la

combustion du coke; il est absorbé par une dissolution neutre de carbonate de soude, ce qui donne un bicarbonate que l'on ramène à l'état de carbonate à une température légèrement supérieure à 100°.

Le gaz qui se dégage passe dans un laveur, puis dans un serpentin, avant de se rendre dans un gazomètre.

Quant aux procédés usités pour charger l'eau d'acide carbonique, ils sont nombreux. Dans l'un d'eux, le procédé de fabrication interrompue ou de Genève, le gaz est comprimé dans un récipient contenant de l'eau; on soutire l'eau gazeuse pour recommencer ensuite l'opération. Dans le procédé dit de Bramah, la fabrication est continue : à mesure que l'eau gazeuse est soutirée du récipient, une pompe refoule dans l'appareil une nouvelle quantité d'eau et de gaz.

Enfin, quand on ne veut préparer qu'une petite quantité d'eau gazeuse, on se sert d'un mélange formé de 10 à 12 parties de bicarbonate de soude et de 8 à 9 parties d'acide tartrique, mélange qui est simplement mis dans de l'eau ou dans des appareils spéciaux, comme le gazomètre Briet.

USAGES DE L'EAU : EAU POTABLE.

Il n'est pas de liquide dont les usages soient aussi multipliés et aussi importants que ceux de l'eau. Tout le monde sait que les chutes d'eau sont une source de force et de mouvement; que l'eau est un dissolvant universellement employé; qu'elle constitue la boisson par excellence de l'homme et des animaux; que sans elle, enfin, la vie serait impossible à la surface du globe.

Pour servir à l'alimentation, l'eau doit remplir plusieurs conditions; elle doit non seulement contenir du gaz et certaines matières salines en dissolution, mais aussi satisfaire aux exigences du goût.

On désigne sous le nom *d'eaux potables* celles qui peuvent être utilisées dans l'alimentation.

Une eau potable qu'on fait bouillir est prise avec répugnance, même après son refroidissement complet, ce qui tient à ce qu'elle ne renferme plus les éléments de l'air. Aussi, à bord des navires, où l'on distille l'eau pour les besoins de l'équipage, est-il nécessaire d'aérer le produit distillé par divers moyens mécaniques.

L'eau distillée, même saturée d'air, n'a qu'une saveur fade et même désagréable; il faut que l'eau contienne, en outre, différents principes solides, inorganiques, nécessaires à l'organisation. Par contre, un excès de ces matériaux, plus de 1 gramme par litre, peut devenir nuisible à la santé.

L'eau, pour être potable, doit donc remplir plusieurs conditions spéciales dont quelques-unes, dans l'état actuel de la science, sont encore peu connues.

Les eaux qui conviennent le mieux à l'organisme sont celles qui ne renferment pas plus de 40 à 50 centigrammes de matières salines par litre : carbonates, sulfates, chlorures, phosphates, silicates alcalins ou alcalino-terreux. Elles deviennent impropres à la cuisson des légumes et au lavage lorsqu'elles renferment par litre plus de 10 centigrammes de chaux ou de magnésie. Enfin, autant que possible, elles doivent être privées de matières organiques. Pour s'assurer que ces dernières ne dépassent pas les limites au delà desquelles elles deviendraient dangereuses, on

a proposé l'emploi d'une solution au millième de permanganate de potassium. Un litre d'eau potable ne doit pas décolorer plus de 5 à 6 centimètres cubes de cette liqueur d'épreuve; les eaux de pluie exigent 15 à 20^{cc}; tandis que les eaux contaminées par un excès de matières organiques décolorent jusqu'à 100^{cc}. Mais ce mode d'essai ne peut donner que des indications sommaires, car Franklaud a fait voir que non seulement la réduction est loin d'être instantanée, comme on l'avait cru, mais que certains sels minéraux réduisent également le réactif.

Pour enlever les matières organiques, cause la plus commune d'insalubrité, on a proposé l'emploi de la chaux ou encore l'oxyde de fer à l'état naissant, corps qui possède une affinité toute particulière pour les matières organiques. C'est à cette circonstance sans doute que les vases en fer, qui sont maintenant usités pour conserver l'eau potable sur les navires, doivent leur supériorité sur les tonneaux en bois, même sur ceux dont la surface interne est légèrement carbonisée.

Autant que possible une eau potable ne doit pas être prise dans un cours d'eau en aval d'une grande ville; les immondices, les débris organiques de toute nature, entraînés par les eaux de pluie ou de lavage, suffisent pour corrompre les eaux des fleuves et des rivières, surtout si les prescriptions de l'hygiène ne sont pas rigoureusement appliquées. A côté de ces matières organiques provenant des rues, des égouts ou des cloaques, viennent prendre place celles qui proviennent des fabriques maintenant si multipliées autour des grands centres de population.

Certaines eaux naturelles, non contaminées accidentellement, sont néanmoins impropres aux usages domestiques. Ce sont, par exemple, les eaux *dures* ou *crues*, caractérisées par la présence d'une forte proportion de chaux, à l'état de carbonate ou de sulfate. Les sels magnésiens présentent les mêmes inconvénients. On verra plus loin comment on peut analyser ces eaux d'une manière rapide et suffisamment exacte.

Pour adoucir l'eau, on a conseillé l'emploi de la chaux éteinte, en proportion telle que les bicarbonates soient ramenés à l'état de carbonates neutres, ce qui détermine la précipitation de ces derniers. Toutefois, pour que le précipité se forme et se dépose facilement, il faut ajouter d'abord toute la chaux aux $\frac{3}{4}$ de l'eau; le précipité se fait alors en présence d'un excès de chaux et celle-ci est ensuite enlevée par l'addition du dernier quart de l'eau mise à part.

Ce procédé n'est évidemment pas applicable aux eaux chargées de sulfate de chaux; dans ce dernier cas, on a proposé de remplacer la chaux par du silicate de potasse, ou mieux, par un mélange de carbonate et de silicate de soude. Une méthode très efficace, mais trop coûteuse, bien supérieure à la congélation qui a été également proposée dans le même but, consisterait à faire filtrer l'eau séléniteuse sur une couche d'oxalate de baryte.

ANALYSE DES EAUX

EXAMEN QUALITATIF.

Eaux douces ordinaires (*de source, de fontaine, de rivière, etc.*). Les substances que l'on peut y rencontrer sont :

Bases : potasse, soude, ammoniaque, chaux, magnésie, protoxyde de fer;

Acides : sulfurique, phosphorique, silicique, carbonique, azotique, azoteux, — chlore;

Matières organiques;

Matières en suspension : argile, etc.

Indépendamment de ces corps, les eaux douces contiennent d'autres substances, mais en proportion si minime, qu'il faudrait opérer sur des masses considérables pour en constater la présence.

On fait bouillir 1 à 2 kilogrammes d'eau dans une capsule de porcelaine ; il se produit, en général, un précipité que l'on sépare du liquide par filtration : ce précipité est formé de substances qui se trouvent dissoutes dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique.

1° *Examen du précipité.* — On le dissout dans la plus faible quantité possible d'acide chlorhydrique étendu ; il y a généralement effervescence (*acide carbonique*).

Dans la dissolution chlorhydrique, chercher :

Le *fer*, avec le sulfocyanure de potassium (coloration rouge) ou avec le ferrocyanure de potassium (coloration bleue);

La *chaux* et la *magnésie*, en faisant bouillir une partie de la dissolution après y avoir ajouté un léger excès d'ammoniaque; filtrer, s'il s'est produit un louche ; dans le liquide filtré, verser de l'oxalate d'ammoniaque : il se fait un précipité blanc, insoluble dans l'acide acétique, d'*oxalate de chaux*. On filtre, pour séparer l'oxalate de chaux, et dans le liquide on ajoute un excès d'ammoniaque et du phosphate de soude; on agite et on laisse déposer douze heures ; s'il y a de la magnésie, il se produit un précipité blanc, cristallin, adhérent aux parois du vase (*phosphate ammoniaco-magnésien*).

Acide sulfurique. — Dans une autre portion de la dissolution chlorhydrique, verser du chlorure de baryum et laisser déposer dans un endroit chaud ; s'il y a de

l'acide sulfurique, il se fait un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Acide phosphorique. — On évapore à siccité la dissolution chlorhydrique, après l'avoir additionnée d'acide azotique ; le résidu est repris par l'eau aiguisée d'acide azotique, et, dans la dissolution, on précipite l'acide phosphorique par l'acide molybdique ; il se forme un précipité jaune, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque ; la dissolution ammoniacale, additionnée d'un sel de magnésie soluble (sulfate ou chlorure), donne un précipité blanc, cristallin, de phosphate ammoniaco-magnésien.

2° *Examen du liquide filtré.* — On recherche, par les procédés indiqués plus haut, l'*acide sulfurique, l'acide phosphorique, la chaux* et *la magnésie.*

Chlore. — Le chlore est précipité par l'azotate d'argent : il se fait un louche ou un précipité blanc, insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

Acide nitrique. — Pour retrouver cet acide, on évapore le liquide presque à siccité et on le recherche, soit au moyen de l'acide sulfurique et du protosulfate de fer (coloration rose ou rouge plus ou moins intense), soit avec le cuivre et l'acide sulfurique (vapeurs rutilantes). On trouve des eaux qui contiennent assez d'acide nitrique pour marquer directement par ces réactifs, sans avoir été évaporées préalablement. On peut aussi avoir recours au procédé très sensible de Braun : dissoudre quelques gouttes d'une solution concentrée de sulfate d'aniline dans de l'acide sulfurique à 1, 84 et ajouter un peu du liquide à essayer; avec des traces d'acide nitrique dans ce dernier, il se produit une coloration rouge.

La même coloration est produite par l'acide azoteux; on distingue ces deux acides au moyen de l'iodure d'amidon ioduré.

Potasse et soude. — On évapore l'eau à siccité et on calcine au rouge; on reprend par l'eau distillée, on filtre et on partage le liquide en deux parties : dans la 1re partie, après l'avoir acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on verse du bichlorure de platine; on évapore ce liquide à siccité, dans un endroit bien à l'abri de vapeurs ammoniacales; le résidu sec est traité par un mélange d'alcool et d'eau; s'il y a de la *potasse,* formation d'une poudre jaune rougeâtre et lourde de chlorure double de platine et de potassium.

Dans la 2e portion du liquide, ajouter un peu d'antimoniate de potasse fraîchement préparé : s'il se forme un précipité blanc cristallin, c'est qu'il y a de la *soude;* mais on peut être certain de l'absence de ce corps, si on ne voit pas de cristaux au bout de douze heures. Il est bon de noter qu'il faut opérer en solution concentrée et que le précipité ne se forme bien qu'après une légère agitation; l'antimoniate de soude se dépose d'abord sur les points frottés et tombe au fond du vase sous la forme d'une poudre grenue.

Ammoniaque. — On peut rechercher ce corps en faisant bouillir l'eau primitive avec de la chaux ou de la magnésie et en constatant les caractères de l'ammoniaque

par ses réactifs. Il est bon, dans ce cas, d'amener l'eau sous un petit volume, en l'évaporant après l'avoir acidulée par l'acide chlorhydrique. Mais le procédé le plus sensible est celui qui consiste à traiter l'eau directement par le réactif de Nessler, que l'on prépare en faisant dissoudre 2 grammes d'iodure de potassium dans 5 centimètres cubes d'eau et en ajoutant à chaud du bichlorure de mercure, jusqu'à ce que ce dernier ne se dissolve plus ; on étend alors avec 20 centimètres cubes d'eau, on filtre, et au liquide filtré on ajoute 30 centimètres cubes de lessive concentrée de potasse. L'ammoniaque ou un sel ammoniacal donne avec ce réactif un précipité variant du jaune au brun rouge, suivant la proportion d'ammoniaque; s'il n'y avait que des traces de cette dernière, on obtiendrait seulement une coloration jaune. Il est cependant à remarquer que cette réaction est empêchée par le cyanure et le sulfure de potassium.

Silice. — On évapore, complètement à siccité, plusieurs litres d'eau que l'on aura acidulée par l'acide chlorhydrique; on humecte le résidu d'acide chlorhydrique, on étend d'eau, on filtre et on calcine après parfait lavage à l'eau distillée : on obtient une poudre blanche, s'il y a de la silice dans l'eau à essayer. Cette poudre doit complètement disparaître quand on l'évapore à plusieurs reprises en présence d'acide fluorhydrique.

Acide carbonique et bicarbonates.— Cet essai doit se faire sur l'eau fraîchement puisée à la source. On verse un peu d'eau de chaux dans l'eau à essayer. S'il se produit un précipité, il indique de l'*acide carbonique libre* ou des *bicarbonates*. Dans le premier cas, le précipité n'est pas persistant, si l'on ajoute beaucoup d'eau à une petite quantité d'eau de chaux, parce qu'alors le carbonate de chaux formé se transforme en bicarbonate.

Acide nitreux. — Schœnbein a trouvé de l'acide nitreux dans toutes les eaux de pluie ou de neige fondue. Cet essai se fait au moyen d'iodure de potassium, d'empois d'amidon et d'acide sulfurique : dans le cas de la présence d'acide nitreux, on obtient de suite, ou après quelques minutes, une coloration bleue d'iodure d'amidon. Mais il est bon de faire en même temps un essai comparatif avec de l'eau exempte d'acide azoteux et en employant les mêmes réactifs.

Matières organiques. — En évaporant l'eau au bain-marie et en calcinant au rouge sombre, on doit obtenir un résidu charbonneux, si l'eau renferme des matières organiques. Pour plus de certitude, cet essai doit être fait dans un ballon en verre ou dans une cornue.

Les matières organiques en décomposition sont généralement décelées par l'odeur d'hydrogène sulfuré qu'exhale l'eau à essayer. Pour rendre l'odeur plus sensible, on peut d'abord agiter l'eau d...s un flacon que l'on ferme avec la main. Si l'on veut une réaction chimique, on verse dans l'eau quelques gouttes d'une dissolution d'oxyde de plomb dans la soude caustique, ce qui détermine une coloration ou un précipité noirâtre. Ou bien, et c'est en même temps la recherche de l'*acide sulfhydrique* et des *sulfures alcalins*, on ferme un grand flacon à moitié rempli d'eau avec un bouchon au-dessous duquel on a suspendu une bande trempée

dans une dissolution d'acétate de plomb et ensuite dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque ; on agite le flacon de temps en temps et on regarde si la bande de papier a bruni. Si l'eau s'est colorée en brun par l'addition de plomb et que la bande de papier n'indique aucune réaction, c'est que cette eau contient des sulfures alcalins et pas d'acide sulfhydrique libre.

D'après M. E. Baudrimont, l'eau contaminée par des infiltrations de fosses d'aisances se reconnaît facilement : on agite l'eau avec la moitié de son volume d'éther employé en deux fois ; l'éther décanté est évaporé à une douce chaleur et on obtient un résidu presque imperceptible qui imprégne le vase d'une odeur non douteuse de matière fécale.

Pour la recherche des métaux toxiques, tels que le plomb, le cuivre, etc., il faut évaporer huit à dix litres d'eau et chercher ces métaux par les procédés que l'on trouvera décrits à propos des dépôts et concrétions d'eaux minérales.

EAUX MINÉRALES.

En outre des substances signalées dans les eaux ordinaires, on trouve de plus, dans les eaux minérales un grand nombre de corps qu'il convient de rechercher :

OXYDES : *cæsium, rubidium, thallium.* — *Lithine, baryte, strontiane, alumine, protoxyde de manganèse ; acide borique, brome, iode, fluor ;* ACIDES : *sulfhydrique, crénique, apocrénique, formique, propionique, hyposulfureux.* — Oxygène, azote, etc., etc.

Dans la vase ocreuse des sources, ainsi que dans le résidu de l'évaporation, il faut également rechercher *l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le cobalt, etc.*

Dans ces sortes de recherches, il faut apporter la plus grande attention à la pureté des réactifs. Il faut aussi s'assurer si quelques substances que l'on pourrait trouver, comme le plomb, ne seraient pas apportées par les tuyaux de conduite.

La recherche de quelques éléments, tels que *l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré*, le *protoxyde de fer*, *l'acide nitreux*, doit se faire à la source. La recherche des *acides carbonique, sulfhydrique, azoteux* et *des matières organiques odorantes* se fait comme il a été dit à propos des eaux de source. Notons cependant que si l'eau renferme de l'acide sulfhydrique, il faut l'enlever, en ajoutant avec précaution un peu de sulfate d'argent, avant de chercher l'acide azoteux (il ne faut pas qu'il reste de sel d'argent dans la dissolution).

Protoxyde de fer.— La recherche du protoxyde de fer se fait sur l'eau telle quelle ; avec une dissolution d'acide tannique, on obtient une coloration violet-rouge et avec l'acide gallique une coloration violet-bleu, si l'eau contient ce corps. Au lieu de ces deux acides, on peut tout simplement employer une décoction de noix de galle qui les renferme tous deux. Les colorations ne se produisent souvent qu'au bout de quelque temps et se manifestent depuis la partie supérieure du liquide, où l'air a accès, jusqu'au bas.

On filtre à la source une notable quantité d'eau, sur un filtre préablement lavé,

pour l'examiner au laboratoire : on fait bouillir pendant une heure deux litres d'eau en remplaçant par l'eau distillée l'eau qui s'évapore, de manière à avoir le même volume et qu'il ne se dépose, par l'ébullition, que les sels dissous à la faveur de l'acide carbonique. Le précipité est examiné comme il a été dit à propos des eaux ordinaires.

Recherche des éléments fixes qui sont en moindre quantité. — On évapore, avec la plus grande propreté et à l'abri de la poussière atmosphérique, dix litres d'eau environ, à laquelle on ajoute un léger excès de carbonate de soude pur. Cette évaporation doit se faire dans une capsule de platine ou d'argent; mais si l'on n'avait pas d'assez grande capsule à sa disposition, on pourrait commencer l'évaporation dans une capsule de porcelaine et finir l'opération dans une capsule de platine ou d'argent. On incinère le résidu au rouge sombre : s'il noircit, c'est un indice de la présence de matières organiques, mais il faut cependant avoir soin de vérifier si ces matières n'auraient pas été apportées par les poussières atmosphériques, en faisant un essai dans une cornue en verre.

On mélange intimement le résidu obtenu et on le partage en trois parties A-B-C; C représentant environ la moitié du résidu total.

A. Sur cette portion, on cherche *l'acide phosphorique* : on peut la traiter par l'acide nitrique étendu et évaporer à siccité; reprendre par l'acide nitrique étendu d'eau et filtrer à travers un papier lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau; dans le liquide, on recherche l'acide phosphorique, au moyen de la solution nitrique de molybdate d'ammoniaque. B. Pour rechercher le *fluor* dans cette partie du résidu, il faut chauffer celui-ci avec de l'eau distillée et y verser du chlorure de calcium, tant qu'il se fait un précipité; filtrer, laver et incinérer ce précipité au rouge sombre; on le met dans une capsule avec de l'eau acidulée par l'acide acétique et on évapore à siccité, jusqu'à disparition d'odeur acétique; on reprend par l'eau chaude, on filtre, on lave le précipité insoluble dans l'eau, on l'incinère au rouge sombre et on y recherche le *fluor*. A cet effet, on introduit le produit de la calcination dans un creuset de platine, on y verse de l'acide sulfurique concentré, de façon à faire une bouillie bien claire et on recouvre le creuset d'un verre de montre bien sec : en chauffant très légèrement le creuset, s'il y a du *fluor*, l'acide fluorhydrique dégagé corrodera le verre. Il est bon de faire comparativement le même essai avec de l'acide sulfurique seul. Pour plus de certitude également, on pourra enduire le verre de montre de cire et tracer quelques traits avec la pointe d'une aiguille; ces dernières parties seules seront corrodées.

C. La troisième portion du résidu provenant de l'évaporation des dix litres d'eau est porté à l'ébullition à plusieurs reprises dans l'eau distillée; on filtre et on lave à l'eau bouillante. On obtient de la sorte : 1° *un résidu insoluble*; 2° *une dissolution alcaline*.

1° *Analyse du résidu.* — Il peut contenir du carbonate de chaux, du carbonate de magnésie, de l'acide silicique, de l'hydrate de peroxyde de fer, de la baryte, de la strontiane, de l'alumine, du protoxyde de manganèse et de l'acide titanique.

On traite une portion de ce résidu par l'acide chlorhydrique; on évapore à siccité; on reprend par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, on chauffe légèrement, on filtre et on lave.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique est en grande partie formée de silice, mais elle peut contenir des *sulfates alcalino-terreux* et *de l'acide titanique*. On chasse la silice en évaporant à plusieurs reprises avec de l'acide fluorhydrique; on fond le résidu restant avec du bisulfate de potasse; on dissout la masse fondue dans *l'eau froide*, on filtre et on porte le liquide à l'ébullition : *l'acide titanique* se précipite.

Si on obtenait un résidu insoluble dans l'eau froide, il faudrait l'incinérer et chercher les caractères de la baryte, soit par l'analyse spectrale, soit par les réactifs de ce corps.

La dissolution chlorhydrique est mise dans un ballon avec du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque jusqu'à neutralité; on ajoute alors du sulfhydrate d'ammoniaque exempt d'ammoniaque libre et on abandonne ce mélange pendant vingt-quatre heures à une douce chaleur, dans le ballon bouché et complètement rempli. S'il se fait un précipité, on filtre; ce précipité peut contenir de l'alumine, du manganèse et du fer. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, on fait bouillir avec un excès de lessive de potasse pure (préparée avec du sulfate de potasse et de l'eau de baryte) et on filtre. Dans le liquide filtré, déceler *l'alumine*, en acidulant par l'acide chlorhydrique et en chauffant avec l'ammoniaque. Dans une partie du précipité, chercher le *manganèse* avec le chalumeau et le carbonate de soude; enfin, on dissout ce qui reste du précipité et on recherche le *fer* avec le ferrocyanure ou le sulfocyanure de potassium.

La dissolution sulfhydratée peut encore contenir des traces de baryte; il s'y trouve en outre toute ou presque toute la *strontiane*; on ajoute à ce liquide du carbonate d'ammoniaque après addition d'ammoniaque, on laisse déposer, on filtre et on sèche le précipité. On y recherchera la strontiane, soit par l'analyse spectrale, soit par le procédé suivant (méthode d'Engelbach) : on dissout dans un peu d'acide chlorhydrique étendu et on traite une partie du liquide par une dissolution de sulfate de chaux; s'il y a de la *baryte*, il se formera aussitôt un précipité de sulfate de baryte insoluble. On évapore à siccité le reste de la dissolution chlorhydrique et on traite le résidu par l'alcool absolu; les chlorures de strontium et de calcium se dissolvent; le chlorure de baryum reste insoluble, presque en totalité; on étend la dissolution alcoolique décantée avec son volume d'eau et on précipite le reste de la baryte par quelques gouttes d'acide hydrofluosilicique. On laisse déposer quelques heures et on filtre; le liquide filtré est additionné d'acide sulfurique qui précipite la chaux et la *strontiane* à l'état de sulfate : on sépare par une nouvelle filtration et on transforme les sulfates en carbonates en les faisant bouillir avec du carbonate de soude; on filtre de nouveau, on lave exactement, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on évapore à siccité. Le résidu est repris par le moins d'eau possible et on y verse une dissolution de sulfate de chaux; s'il y a de la *strontiane*, on aura un précipité, quelquefois long à se former, de sulfate de cette base.

2° *Analyse de la dissolution alcaline.*— Cette dissolution renferme les sels alcalins, de la magnésie et des traces de chaux; mais les produits intéressants à rechercher sont l'*acide nitrique*, l'*acide borique*, le *brome*, l'*iode* et la *lithine*.

On évapore cette dissolution jusqu'à ce qu'elle soit très concentrée; on laisse refroidir en inclinant la capsule, de façon que le liquide se sépare de la masse

saline; on décante quelques gouttes du liquide clair, sur un verre de montre; on l'acidule par l'acide chlorhydrique et on trempe un papier curcuma qui brunit, s'il y a de l'*acide borique*.

Il ne faut pas perdre de vue que cette dissolution alcaline a été obtenue en épuisant par l'eau un résidu chauffé au rouge; si l'eau contient des matières organiques, l'*acide nitrique* aurait pu être décomposé; il faudra, dans ce cas, rechercher cet acide sur une autre portion de résidu non calciné.

Le reste de la dissolution, dans laquelle on a recherché l'acide borique, ainsi que la masse saline, sont évaporés à siccité, en agitant vers la fin de l'opération, de façon à obtenir une masse pulvérulente et homogène. Cette masse est divisée en deux parties inégales *A* et *B*. Dans la première partie, qui doit représenter environ les deux tiers du résidu, on cherche l'*acide nitrique*, l'iode et le brome.

Elle est broyée et additionnée d'alcool à 90°; on fait bouillir, on filtre le liquide chaud et on épuise de nouveau la partie insoluble avec de l'alcool à 90°, et ainsi plusieurs fois de suite; on ajoute quelques gouttes de lessive de potasse à la liqueur alcoolique et on distille de manière à chasser tout l'alcool. On laisse refroidir; si, pendant le refroidissement, la liqueur a laissé déposer quelques cristaux, décantez et cherchez l'*acide nitrique* sur cette masse cristalline; si non, il faut évaporer une partie du liquide pour y rechercher cet acide, en n'oubliant pas toutefois l'observation mentionnée plus haut. On rechercherait l'*acide nitrique* par les réactions déjà citées; ou bien avec la brucine et l'acide sulfurique (coloration rouge très sensible); ou bien encore par le procédé Schœnbein : pour cela, transformer d'abord l'azotate en azotite, en chauffant la dissolution avec du zinc très divisé, ou mieux avec de l'amalgame de zinc; filtrer, ajouter quelques gouttes d'iodure de potassium, un peu d'empois d'amidon et de l'acide sulfurique; s'il y a de l'*acide azotique*, on obtient la coloration bleue caractéristique de l'iodure d'amidon.

On évapore à siccité ce qui reste de la liqueur; on reprend par de l'alcool chaud à plusieurs reprises; on ajoute quelques gouttes de lessive de potasse et on évapore à siccité la liqueur alcoolique. On reprend par un peu d'eau et on recherche le *brome* et l'*iode*. Pour cela, il faut y ajouter de l'empois d'amidon, aciduler faiblement avec de l'acide sulfurique et verser un peu d'azotite de potasse dissous, ou mieux une goutte d'acide hypoazotique dissous dans l'acide sulfurique : on obtient la coloration bleue, si l'eau contient de l'*iode*. On recherche le *brome* dans la même liqueur, en y versant du sulfure de carbone ou du chloroforme et en ajoutant avec précaution de l'eau de chlore; s'il y a du *brome*, celui-ci communique au sulfure de carbone ou au chloroforme une coloration plus ou moins jaune-brunâtre.

B. — La seconde portion du résidu est destinée à la recherche de la *lithine*. On la traite par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et on évapore presque à siccité; reprendre par l'alcool à 90° qui précipite le chlorure de sodium, s'il y en a; la *lithine* se trouvera dans la liqueur alcoolique. Chassez l'alcool par évaporation et cherchez, dans le résidu, la *lithine* avec un appareil spectral. Si l'on n'a pas ce dernier à sa disposition, il est nécessaire, pour constater cette base, d'éliminer les autres corps qui l'accompagnent. A cet effet, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique faible; on ajoute quelques gouttes de perchlorure de fer, de l'ammoniaque en très léger excès et de l'oxalate d'ammoniaque, afin d'éliminer l'acide phosphorique et les dernières traces de chaux. On filtre, on évapore le liquide à siccité et on chauffe

au rouge faible pour chasser les sels ammoniacaux; puis, traiter le résidu par l'eau de chlore, pour éliminer le brome et l'iode; évaporer à siccité; ajouter un peu d'eau et de bioxyde de mercure en poudre fine (pour chasser la magnésie); évaporer à siccité et chauffer au rouge jusqu'à ce qu'on ait chassé tout le mercure : on reprend le résidu par un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre, après addition d'une goutte d'acide chlorhydrique; on filtre la dissolution, on la concentre par évaporation et enfin on allume l'alcool, qui brûle avec une flamme rouge carmin, s'il y a de la *lithine*. Pour s'en assurer, il faut transformer cette base en phosphate; cette réaction est caractéristique : le phosphate de soude forme, dans les dissolutions concentrées de *lithine*, et à l'ébullition, un précipité blanc, cristallin, se déposant rapidement au fond du vase; c'est un *phosphate tribasique de lithine* ($PhO^5, 3LiO$).

RECHERCHE DES SUBSTANCES QU'ON NE TROUVE QU'EN FAIBLES QUANTITÉS.

Il convient d'évaporer, dans une grande chaudière en fer bien propre, 100 à 150 litres d'eau jusqu'à ce que les sels solubles commencent à se déposer. Si l'eau ne contient pas de carbonate de soude, on en ajoute préalablement une quantité telle que le liquide soit franchement alcalin. Après un repos suffisant, on filtre, et on lave le précipité à l'eau distillée, sans toutefois mélanger l'eau de lavage au premier liquide écoulé.

Ce précipité doit être examiné comme il sera dit plus loin, à propos des dépôts et concrétions.

C'est dans le liquide concentré qu'il faut chercher le *rubidium*, le *cæsium* et le *thallium*. On l'acidule par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique, s'il y en a, par le chlorure de baryum; on filtre, on évapore à siccité et on fait digérer le résidu dans l'alcool à 90°; dans la liqueur alcoolique, on recherche le *cæsium* et le *rubidium*. Ces deux métaux n'offrant pas de différence assez tranchées avec le potassium, il est préférable d'avoir recours à l'analyse spectrale.

D'autre part, il faut dissoudre dans l'eau le résidu insoluble dans l'alcool; ajouter à la liqueur chaude un excès d'ammoniaque; filtrer, si c'est nécessaire, et, dans le liquide ammoniacal chaud, verser de l'iodure de potassium; s'il s'est produit un précipité, on le sépare par filtration et on y recherche le *thallium* par l'analyse spectrale.

ANALYSE DES DÉPOTS ET CONCRÉTIONS DE LA SOURCE.

Il faut d'abord laver ces produits pour enlever les corps retenus mécaniquement à la surface et dissoudre les sels solubles adhérents. On traite environ 200 grammes de concrétions (ou de résidu provenant de l'évaporation de 100 à 150 litres), par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique; on laisse digérer à chaud et on filtre. On obtient de la sorte une *dissolution* et un *résidu insoluble*.

Ce dernier est généralement formé de sable, de silice hydratée, d'alumine et de matières organiques, voire même de soufre, si l'eau est sulfureuse; il peut aussi contenir du sulfate de chaux, du sulfate de strontiane etc. On le fait bouillir avec de la soude caustique pour dissoudre la *silice hydratée*, le *soufre* et l'*alumine;* on

filtre ; on traite le résidu, sur le filtre, par l'acide chlorhydrique étendu ; on recherche la strontiane et la baryte dans cette dissolution chlorhydrique.

Analyse de la dissolution. — La chauffer à 70° environ et y faire passer un courant d'acide sulfhydrique, que l'on continue pendant le refroidissement. On abandonne le liquide dans un endroit chaud, jusqu'à ce qu'il ne répande plus qu'une faible odeur d'acide sulfhydrique ; filtrer, laver et sécher le précipité formé : on le fait digérer avec du sulfure de carbone, pour enlever la plus grande partie du soufre libre, puis on le chauffe légèrement avec du sulfure de potassium jaune ; on étend d'eau, on filtre et on lave avec de l'eau contenant du sulfure de potassium. La liqueur filtrée est précipitée avec l'acide chlorhydrique ; filtrer, laver et dessécher le précipité qu'on traite de nouveau par le sulfure de carbone. S'il y a un résidu, on le met dans une capsule de porcelaine, avec le filtre, et on l'oxyde par l'acide nitrique fumant et pur ; il faut ensuite évaporer la majeure partie de l'acide, neutraliser par le carbonate de soude, ajouter un peu de nitrate de soude et chauffer jusqu'à fusion. On reprend la masse fondue par l'eau froide, on filtre et on lave avec un mélange d'eau et d'alcool. Dans la solution aqueuse, chercher l'*acide arsénique*, et dans le résidu, l'*antimoine* et l'*étain*.

Pour rechercher des traces d'*arsenic*, il faut employer de préférence l'appareil de Marsh, en prenant toutes les précautions que nécessite le maniement de cet appareil ; dans le cas qui nous occupe, il ne faut pas oublier de chasser l'acide nitrique, en traitant la solution aqueuse concentrée par l'acide sulfurique et en faisant bouillir jusqu'à ce qu'il ne reste plus de traces d'acide nitrique dans le liquide.

On dissout le résidu, insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique ; on introduit la dissolution dans une capsule de platine avec un morceau de zinc (exempt de plomb) : l'*antimoine* et l'*étain* se déposent à l'état métallique. Quand le dégagement d'hydrogène aura cessé, retirer le morceau de zinc, laisser déposer, décanter le liquide clair avec précaution et chauffer les métaux déposés avec l'acide chlorhydrique : on décante et on répète plusieurs fois le même traitement : l'*étain* seul se dissout. Le meilleur moyen de caractériser ce métal, c'est d'ajouter à la dissolution chlorhydrique un excès de bichlorure de mercure, l'étain se trouvant à l'état de sel au minimum enlèvera du chlore au bichlorure de mercure pour former du bichlorure d'étain, tandis qu'une partie du mercure se précipitera à l'état de protochlorure, ce qui caractérisera la réaction.

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique servira à rechercher l'*antimoine* ; on chauffe ce résidu avec un peu d'eau tenant en dissolution de l'acide tartrique, puis on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique en continuant de chauffer légèrement : l'antimoine se dissout ; en faisant passer dans la solution étendue d'eau un courant d'hydrogène sulfuré, on obtiendra un précipité rouge-orangé, caractéristique, de sulfure d'antimoine.

Si, après avoir traité par le sulfure de potassium le précipité produit par l'acide sulfhydrique, il y a un résidu, on le retire du filtre après lavage, on le fait bouillir avec de l'acide azotique étendu et on filtre ; s'il y a un résidu, on le traite par une dissolution d'acide sulfhydrique ; s'il noircit, c'est du *sulfate de plomb* qui s'est formé dans tous les traitements précédents. On recherche le *plomb* dans la dissolution nitrique ; on évapore cette solution à siccité avec quelques gouttes d'acide

sulfurique, on reprend par un peu d'eau ; s'il y a un résidu, c'est du sulfate de plomb, qui doit noircir quand on l'arrose d'une dissolution d'acide sulfhydrique. On cherche le *cuivre*, dans le liquide séparé du sulfate de plomb, avec l'ammoniaque (coloration bleue céleste), ou avec le prussiate jaune de potasse (précipité brun-rouge, si la quantité est notable; coloration rouge, s'il n'y a que des traces de cuivre). Cette dernière réaction est très sensible; le précipité formé est insoluble dans les acides étendus et décomposé par la potasse.

Du liquide séparé par filtration du précipité de sulfures, formé par l'hydrogène sulfuré, on prend une portion servant à la recherche des *acides phosphorique* et *sulfurique*.

On met le reste du liquide dans un ballon, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque; le ballon étant rempli jusqu'au col, on laisse déposer dans un endroit chaud, jusqu'à ce que le liquide paraisse jaune et non plus verdâtre. Il ne reste plus qu'à décanter sur un filtre, à laver le précipité avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque et à rechercher dans le liquide la *chaux*, la *strontiane*, la *magnésie* et la *baryte* qui pourrait encore s'y trouver.

On dissout les sulfures dans l'acide chlorhydrique étendu et on recherche dans la dissolution le *cobalt*, le *nickel*, le *fer*, le *manganèse*, le *zinc*, l'*alumine* et l'*acide silicique*.

A cet effet, évaporer à siccité, reprendre par l'acide chlorhydrique étendu, filtrer, laver et calciner (*acide silicique*) ; traiter le liquide par la lessive de soude: le *zinc* et l'*alumine* se dissolvent; chercher l'*alumine* en acidulant la liqueur par l'acide chlorhydrique et en ajoutant à chaud de l'ammoniaque en léger excès. On cherche le *zinc* dans une autre portion de la liqueur alcaline avec un peu (c'est-à-dire pas un excès) d'acide sulfhydrique.

Le résidu insoluble dans la soude est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, additionné d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque. Après dépôt parfait, filtrer, laver à l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque. On dissout les sulfures dans l'acide chlorhydrique très faible (1 d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12 et 5 d'eau) : si le précipité se dissout complètement, absence de *cobalt* et de *nickel*, ou tout au moins d'une quantité appréciable de ces métaux. On fait bouillir jusqu'à expulsion d'acide sulfhydrique, on ajoute un peu d'acide azotique et on filtre, si c'est nécessaire ; on caractérise le *fer*, avec le sulfocyanure ou le ferrocyanure de potassium. On précipite une partie du liquide par la soude et dans le précipité on recherche le *manganèse*, en l'essayant au chalumeau avec le carbonate de soude, dans la flamme d'oxydation.

Si le précipité de sulfures ne s'est pas complètement dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, il faut rechercher le *cobalt* et le *nickel*. Pour cela, incinérer le filtre dans un creuset de porcelaine et traiter le résidu par l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique; étendre d'un peu d'eau, ajouter un léger excès d'ammoniaque et filtrer : le liquide ammoniacal est bleu, si le *nickel* domine ; *brunâtre*, si c'est le cobalt; mais si les deux métaux sont ensemble, il a une couleur intermédiaire indéfinissable. On évapore la liqueur ammoniacale à siccité, on chasse les sels ammoniacaux en chauffant légèrement au rouge, on prend une partie du résidu que l'on essaye au chalumeau. On le porte,

avec du borax, dans la flamme extérieure, puis dans la flamme intérieure. Si la perle, dans la flamme d'oxydation, est violette, quand elle est chaude, brun-rouge pâle, quand elle est froide, et devient grise et trouble dans la flamme de réduction, c'est qu'il y a du *nickel.* Si elle est bleue, chaude ou froide, dans la flamme intérieure ou dans la flamme extérieure, c'est du *cobalt.* Mais, comme dans ce dernier cas, on ne pourrait pas reconnaître bien nettement la présence du *nickel*, on opère de la façon suivante: dissoudre le reste du résidu dans un peu d'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique; évaporer presque à siccité; ajouter de l'azotite de potasse, puis de l'acide acétique. On laisse déposer assez longtemps à chaud : s'il y a du *cobalt,* il se fait un précipité aune d'*azotite cobalto-potassique;* le précipité se fait immédiatement dans des solutions un peu concentrées. On filtre, et, dans le liquide, on cherche le *nickel*, en précipitant par la lessive de soude et en caractérisant ce précipité.

L'*acide titanique* se recherche en précipitant par l'ammoniaque une dissolution chlorhydrique de dépôts ou concrétions, en fondant le précipité avec du bisulfate de potasse et traitant la masse fondue comme il a été dit plus haut.

On recherche le *fluor* sur une portion particulière du dépôt ou des concrétions.

Pour caractériser les acides *apocrénique* et *crénique*, faire bouillir pendant quelque temps le dépôt ou la concrétion avec de la lessive de potasse ou de soude; aciduler le liquide avec de l'acide acétique, ajouter de l'ammoniaque et laisser déposer environ douze heures. On sépare par filtration le précipité d'alumine et de silice qui se forme généralement. On ajoute de nouveau de l'acide acétique jusqu'à réaction acide, puis une dissolution d'acétate neutre de cuivre : s'il se forme un précipité brunâtre, c'est de l'*apocrénate de cuivre*. On sépare le liquide du précipité par filtration ; on ajoute du carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide de vert devienne bleu et on chauffe. Si l'on obtient un précipité vert bleuâtre, c'est du *crénate de cuivre.*

ANALYSE QUANTITATIVE.

De même que pour l'analyse qualitative, il est bon de diviser les eaux en *eaux douces naturelles* et en *eaux minérales proprement dites.*

EAUX DOUCES NATURELLES, DE SOURCE, DE FONTAINE, DE RIVIÈRE, DE FLEUVE, ETC.

Hydrotimétrie. — Le procédé hydrotimétrique, donné par Clark en 1847, a été étudié par Fehling et Faiszt et enfin régularisé par Boutron et Boudet. Ce procédé est très expéditif pour juger de la dureté d'une eau. Il suffit généralement pour les besoins industriels.

Une eau est *dure* ou *douce* suivant qu'elle contient une plus ou moins grande quantité de sels calcaires et magnésiens en solution.

Le procédé est fondé sur la propriété que possède le savon de rendre l'eau pure mousseuse et de ne produire de mousse dans les eaux chargées de sels terreux, qu'autant que ces sels ont été décomposés par une proportion équivalente de savon et qu'il reste un petit excès de celui-ci dans la liqueur. Cette donnée est très importante dans la blanchisserie, le savon n'agissant que lorsque les sels calcaires et magnésiens sont précipités; plus ces sels seront abondants, plus on emploiera de savon en pure perte.

La liqueur d'épreuve se prépare en faisant dissoudre à chaud 100 grammes de savon blanc de Marseille dans 1600 grammes d'alcool à 90°, on filtre et on ajoute 1000 grammes d'eau distillée. Cette liqueur doit donner une mousse persistante, lorsqu'on a versé 23° de l'hydrotimètre dans 40^{c.c.} d'une liqueur normale contenant soit 0gr,25 de chlorure de calcium, soit 0gr,59 d'azotate de baryte par litre.

Les essais hydrotimétriques s'exécutent au moyen d'un flacon de 60c.c. et jaugé à 10, 20, 30 et 40c.c. par des traits circulaires et d'un hydrotimètre. L'hydrotimètre est gradué de telle manière que le trait circulaire marqué au sommet de l'instrument est la limite que la liqueur doit y atteindre pour faire l'opération; la division comprise entre ce trait circulaire et 0°, représente la proportion de liqueur de savon nécessaire pour produire le phénomène de la mousse avec l'eau distillée pure.

Les degrés à partir de 0 sont les *degrés hydrotimétriques.* Chaque essai exige 40c.c. d'eau que l'on mesure dans le flacon lui-même.

La composition de la liqueur a été calculée de manière que chaque degré représente 0gr,1 de savon neutralisé par 1 litre de l'eau soumise à l'expérience; ainsi, si l'on a versé 18 divisions de la burette, on en conclut que l'eau contient une quantité de sels terreux tels, qu'il faut employer 18 décigrammes de savon par litre avant d'obtenir la mousse, c'est-à-dire en pure perte.

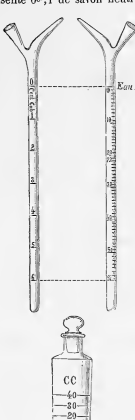


Fig. 78.

Chaque degré hydrotimétrique correspond soit à 0,0114 de chlorure de calcium, soit à 0,01 de carbonate de chaux.

Quand l'opération est terminée, la mousse doit former à la surface une couche régulière de plus d'un demi centimètre d'épaisseur, et se maintenir au moins dix minutes sans s'affaisser.

Si l'eau soumise à l'expérience donne naissance à des grumeaux, lorsqu'on la mélange à la liqueur hydrotimétrique, ou si son degré dépasse 25 ou 30°, on doit conclure que cette eau est trop chargée de sels terreux pour qu'on puisse l'essayer telle qu'elle est, et qu'il est nécessaire de la mélanger avec de l'eau distillée de manière à la ramener à un degré hydrotimétrique inférieur à 30°. On y ajoute donc une, deux ou trois fois son volume d'eau distillée, suivant qu'elle est plus ou moins impure, et cette addition se fait facilement au moyen du flacon jaugé de 10 en 10 centimètres cubes : il faut, dans ce cas, avoir soin de compter le double, le triple ou le quadruple du degré observé, suivant que l'on a ajouté un, deux ou trois volumes d'eau distillée.

Boutron et Boudet ont poussé plus loin le procédé hydrotimétrique : ils déterminent l'acide carbonique, la chaux, la magnésie, etc., par cette méthode.

Le procédé hydrotimétrique est certainement commode et rapide pour juger les eaux bonnes pour certains usages du ménage ou de l'industrie; mais il ne présente, pour les dosages, aucune garantie sérieuse, surtout si l'eau est très chargée en sels magnésiens.

La chaux et la magnésie agissent un peu différemment sur la solution de savon. La chaux forme immédiatement des sels gras insolubles, et même en faisant l'essai très rapidement, tous les sels de chaux sont précipités quand la mousse persistante apparaît; la magnésie agit moins vite et il est nécessaire de faire l'opération moins rapidement.

La précipitation complète d'une certaine quantité de magnésie exige une fois et demie autant de savon que la précipitation complète d'une quantité équivalente de chaux; ce fait est assez curieux.

Pour constater la magnésie par la méthode hydrotimétrique, il suffit de précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, filtrer, et, dans la liqueur, verser la tein-

ture alcoolique de savon, en agitant pendant quelque temps : si l'on n'obtient pas de mousse persistante, c'est qu'il y a de la magnésie.

Pour l'analyse des *eaux douces*, on recherche *ordinairement :*

Bases : soude, chaux, magnésie.

Acides : sulfurique, azotique, silicique, carbonique, chlore.

Matières en suspension : argile, etc.

Si l'on avait en vue de doser quelque élément particulier, il faudrait le faire comme il sera dit à propos des eaux minérales.

Quand l'eau à analyser est trouble, on la laisse déposer et on soutire la partie claire avec un siphon.

Chlore. — On s'assure préalablement, par un essai qualitatif, si l'eau renferme une quantité notable de chlore; si la quantité est notable, on procède directement au dosage sur 50 ou 100$^{c.c.}$; si non, on évapore 500$^{c.c.}$ d'eau jusqu'à réduction à 50$^{c.c.}$ et on procède au dosage sans la filtrer. Le procédé est basé sur ce fait que, si l'on verse du nitrate d'argent dans un mélange de chlorure alcalin et de chromate de potasse, le chromate d'argent qui se forme est immédiatement décomposé par le chlorure, et que, lorsque tout le chlore est passé à l'état de chlorure d'argent (blanc), il se forme du chromate d'argent (rouge).

Pour l'analyse des eaux, il est bon d'avoir une liqueur d'argent assez faible; on dissout 4^{gr},79 de nitrate d'argent fondu dans un litre d'eau distillée : 1$^{c.c.}$ de cette dissolution précipite exactement 1 milligramme de chlore. On vérifie le titre de cette liqueur au moyen d'une solution titrée de chlorure de sodium, contenant 1^{gr},648 de ce sel par litre; 10$^{c.c.}$ de la liqueur d'argent doivent correspondre à 10$^{c.}$

On introduit l'eau dans une fiole à fond plat, posée sur une surface blanche et on ajoute une solution de chromate de potasse de façon que l'eau prenne une faible teinte jaune, puis on agite en versant goutte à goutte la liqueur d'argent placée dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes. L'opération est terminée quand la dernière goutte de nitrate d'argent donne un précipité rouge persistant.

Il faut s'assurer à l'avance que le chromate ne contient point de chlore; il faut également s'assurer que l'eau n'est pas acide, ainsi que le nitrate d'argent, car en présence des acides, le chromate d'argent se dissout et l'on ne pourrait voir la fin de l'opération. Si l'eau était acide, il faudrait la saturer par une faible quantité de carbonate de magnésie.

Acide sulfurique. — On emploie pour ce dosage 1000$^{c.c.}$ d'eau; mais pour de faibles quantités d'acide sulfurique, il est bon de réduire l'eau à 1/2, 1/4, 1/6 de son volume. On acidule l'eau par l'acide chlorhydrique, on chauffe presque à l'ébullition, on verse un excès de chlorure de baryum et on laisse déposer à une douce chaleur; on jette le liquide clair sur un filtre, puis on y fait tomber le précipité avec précaution; on lave à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de chlore et on calcine le précipité au rouge sombre.

Acide azotique. — Si, par un essai qualificatif, on a obtenu une réaction telle

qu'on puisse conclure qu'il y a une assez grande quantité de cet acide pour être dosé, on évapore un ou deux litres d'eau dans une capsule de porcelaine et, avec une faible quantité d'eau distillée, on fait tomber le résidu dans un ballon, sans s'inquiéter des parcelles de carbonate de chaux adhérentes aux parois de la capsule, tous les azotates étant solubles. Les méthodes les plus convenables pour doser l'acide azotique dans le cas qui nous occupe, sont au nombre de deux : 1° celle qui repose sur la décomposition de l'acide azotique par le protochlorure de fer :

$$6\,FeCl + KO,AzO^5 + 4\,HCl = 4HO + KCl + 3\,Fe^2Cl^3 + AzO^2;$$

au moyen du permanganate de potasse, on dose le fer au minimum avant et après l'opération, et, de la quantité de fer passée au maximum, on déduit l'acide azotique. Cette méthode est peu convenable quand il y a des matières organiques dans le résidu de l'évaporation de l'eau. D'une manière générale, il est préférable d'employer la suivante :

Méthode qui repose sur la transformation de l'acide azotique en ammoniaque. —Avant de procéder au dosage de l'acide azotique par cette méthode, il est nécessaire de chauffer l'eau avec de la potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs alcalines.

Quand on chauffe un azotate dans un liquide alcalin au milieu duquel se forme de l'hydrogène à l'état naissant, tout l'acide azotique se transforme en ammoniaque et de la quantité de cette dernière, on peut déduire celle du premier : on reçoit l'ammoniaque dégagée dans une solution titrée d'acide sulfurique; après l'opération, on titre l'acide sulfurique restant au moyen d'une solution de soude de force connue ; de la quantité d'acide sulfurique saturé, on déduit la proportion d'ammoniaque.

Pour faire le dégagement d'hydrogène, on prend 50 grammes de zinc finement granulé, 25 grammes de limaille de fer passée au tamis et purifiée par calcination dans un creuset fermé, et 30 centimètres cubes de lessive de potasse d'une densité de 1,3.

SILICE, CHAUX, MAGNÉSIE. — On évapore à siccité 1 litre d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu et on filtre; la silice restera sur le filtre; on incinère au rouge vif et l'on pèse. Dans le liquide filtré, on dose la chaux et la magnésie. On neutralise la liqueur par un léger excès d'ammoniaque et on la rend acide par l'acide acétique; on verse alors de l'oxalate d'ammoniaque et on laisse déposer le précipité d'oxalate de chaux à une douce chaleur : on filtre, on incinère le filtre au rouge sombre et on pèse la chaux à l'état de carbonate de chaux; si l'on craignait d'avoir décomposé une partie de carbonate de chaux, on arroserait le précipité avec une solution saturée de carbonate d'ammoniaque, on évaporerait à siccité et on chasserait l'excès de carbonate d'ammoniaque à l'aide d'une chaleur ne dépassant pas le rouge très sombre.

Dans la liqueur filtrée, d'où on a séparé la chaux, on dose la magnésie; il est plus rigoureux de chasser les sels ammoniacaux par évaporation du liquide et calcination du résidu. On dissout ce résidu dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; on ajoute quelques centimètres cubes de nitrate d'ammoniaque pour

maintenir en dissolution le fer et l'alumine, s'il y en a ; on verse de l'ammoniaque en excès et du phosphate de soude, on agite et on laisse déposer 12 heures au moins ; il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ; filtrer, laver le précipité avec de l'eau ammoniacale et l'incinérer au rouge ; on pèse la magnésie à l'état de pyrophosphate.

DOSAGE DU RÉSIDU TOTAL. — On évapore à siccité avec précaution dans une capsule de platine tarée 1000 c. c. d'eau. On peut commencer l'opération à feu nu et la terminer au bain-marie ; on chauffe le résidu à l'étuve à 180°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. On obtient ainsi la quantité totale des sels. La quantité de résidu solide généralement admise, pour qu'une eau soit propre aux usages domestiques, est de 0 gr. 4 à 0 gr. 6 par litre.

DOSAGE DE LA SOUDE. — On réduit à 1/6 de leur volume 1250c.c. de l'eau en évaporant dans une capsule ; on ajoute 2 à 3c.c. de lait de chaux pur, de façon que le liquide soit fortement alcalin; on chauffe quelque temps et on verse le contenu dans un ballon jaugé de 250c.c. On laisse refroidir, on affleure au trait de jauge, et on filtre à travers un filtre bien sec ; on prélève 200c.c. du liquide, ce qui correspond à 1000c.c. de l'eau primitive ; on verse ces 200c.c. dans un ballon jaugé de 250c.c., on y ajoute du carbonate d'ammoniaque et un peu d'oxalate d'ammoniaque, puis de l'eau jusqu'au trait de jauge. On laisse déposer, on filtre à travers un filtre bien sec, on mesure 200c.c. ce qui correspond à 800c.c. de l'eau primitive ; on ajoute un peu de chlorhydrate d'ammoniaque (pour transformer en chlorure de sodium, pendant la calcination, le peu de sulfate de soude qui pourrait encore rester) ; on évapore, on chauffe au rouge sombre et on pèse le chlorure de sodium qui reste. L'erreur, qui provient de ce que dans tous ces lavages on néglige le volume occupé par le précipité, est si faible qu'on peut n'en pas tenir compte.

L'acide carbonique se calcule par différence : on fait la somme des quantités d'acide sulfurique correspondant aux bases trouvées, ou on retranche d'abord celle qu'on a mesurée directement, puis celle qui correspond à l'acide azotique et au chlore trouvés (pour 1 équivalent de chlore, 1 équivalent d'acide sulfurique). Le reste équivaut à l'acide carbonique uni aux bases à l'état de carbonates *neutres* (40 parties d'acide sulfurique correspondent à 22 parties d'acide carbonique). On pourrait contrôler l'acide carbonique en évaporant un litre d'eau presque à siccité et en traitant ce résidu par de l'acide chlorhydrique titré ; il suffit de saturer l'excès de l'acide par une solution alcaline de force connue, pour en déduire la quantité d'acide chlorhydrique carbonique, et par suite la proposition de ce dernier.

Il ne faut pas s'attendre à avoir un accord parfait entre le résidu total et la somme des éléments trouvés ; de la somme des éléments, il faut retrancher l'oxygène équivalent au chlore, ce dernier se combinant directement au métal et non pas à l'oxyde. Le résidu est généralement plus faible que la somme des éléments, car en évaporant l'eau, il y a un peu de chlorure de magnésium partiellement décomposé et rendu basique, puis la silice chasse un peu d'acide carbonique ; en outre, le carbonate de magnésie perd de l'acide carbonique en se déshydratant et reste dans

le résidu sous forme de carbonate basique, tandis qu'on le calcule à l'état de carbonate neutre.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE LIBRE. — Pour les eaux qui nous occupent, le dosage le plus simple et le plus rapide est celui que l'on doit à Pettenkofer; par ce procédé, on obtient la quantité d'acide carbonique que l'eau contient en plus que celle qui correspond aux carbonates neutres, par conséquent la quantité d'acide carbonique libre ou qui forme des bicarbonates.

Il suffit d'avoir une liqueur titrée d'acide oxalique, que l'on prépare en faisant dissoudre 2grs,8636 d'acide oxalique cristallisé dans un litre d'eau distillée, et une dissolution limpide de chaux ou de baryte. On commence par établir exactement le titre de l'acide oxalique par rapport à l'eau de chaux ou de baryte; cette opération se fait sur 45c.c. de liqueur alcaline, dans un petit ballon que l'on peut fermer avec le pouce pendant que l'on agite pour favoriser la réaction; la liqueur d'acide oxalique est telle que 1c.c. correspond à 1 milligramme d'acide carbonique. — On met 100c.c. de l'eau à essayer dans un petit ballon, on y verse 3c.c. d'une dissolution neutre et concentrée de chlorure de calcium ou de baryum et 2c.c. d'une dissolution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque; on ajoute alors 45c.c. de la solution titrée de chaux ou de baryte; on ferme avec un bouchon en caoutchouc, on agite et on laisse reposer 12 heures: il ne faut pas filtrer le liquide, mais décanter avec une pipette deux fois 50 centimètres cubes; on titre rapidement l'excès de chaux ou de baryte dans le premier essai et on dose rigoureusement dans la deuxième portion du liquide. On triple le nombre des centimètres cubes trouvés, 100c.c. étant portés à 150c.c. et on retranche le résultat du nombre des centimètres cubes nécessaires pour neutraliser 45c.c. d'eau de chaux ou de baryte. La différence est équivalente à la chaux ou à la baryte précipitée par l'acide carbonique et chaque centimètre cube correspond à 1 milligramme d'acide carbonique.

Comme on le voit, dans la méthode de Pettenkofer, on dose l'acide carbonique qui n'est pas combiné aux bases sous forme de carbonate simple, c'est-à-dire l'acide carbonique libre et l'acide à demi combiné, comme on a l'habitude de l'exprimer dans les analyses d'eaux minérales.

DOSAGE DES MATIÈRES ORGANIQUES. — Le dosage exact des matières organiques dans les eaux n'est pas facile; le procédé qui consiste à calciner au rouge sombre le résidu desséché à 180° ne conduit qu'à un résultat approché, car la silice chasse de l'acide carbonique, et, de plus, on n'a rien de certain sur l'état où se trouve le carbonate de magnésie desséché à 180°.

On a cherché à employer le permanganate de potasse et on a essayé de conclure, d'après la quantité de ce sel réduit par l'eau, la proportion au moins comparative de matière organique. On se sert d'une dissolution de 3gr,96 de permanganate de potasse dans un litre d'eau distillée purifiée par une distillation sur un peu de permanganate: cette liqueur peut céder 1 milligramme d'oxygène par centimètre cube. Comme type, on a une liqueur d'acide oxalique correspondant volume à volume à la liqueur précédente et qu'on prépare en dissolvant 7gr,89 d'acide oxalique dans un litre d'eau distillée.

Pour essayer les deux liqueurs, on prend 20 cent. cube de la solution d'acide

oxalique qu'on acidule par l'acide sulfurique et qu'on chauffe à 40° environ ; on ajoute le permanganate, jusqu'à ce qu'on ait une coloration rose permanente pendant quelque temps. On fait ensuite le même essai sur 250 cent. cubes ou 500 cent. cubes de l'eau à essayer ; on acidule par l'acide sulfurique et on chauffe à 80°; on ajoute le permanganate par petites portions, jusqu'à ce que l'on ait une coloration rose, persistant pendant quelque temps. On évalue la matière organique, soit en calculant la quantité d'oxygène nécessaire pour sa combustion, soit en lui donnant l'équivalent de l'acide oxalique. Mais il est difficile de saisir la fin de l'opération. L'albumine est difficilement attaquée par le permanganate en solution étendue ; de plus, l'eau peut contenir des substances autres réduisant le permanganate, telles que des azotites, de l'hydrogène sulfuré, du protoxyde de fer, etc.; enfin, les matières organiques ont une action réductrice qui varie suivant leur nature.

M. Franckland a proposé, pour évaluer la matière organique, de doser l'azote du résidu sec par la méthode d'analyse ordinaire. Ce procédé présente plusieurs inconvénients : on perd des matières organiques pendant l'évaporation à sec au bain-marie ; de plus, si l'eau contient de l'acide nitrique, on a une autre cause d'erreur par le procédé du dosage d'azote par ignition; enfin, la faible quantité de matière organique, que l'on trouve dans les eaux, rend l'opération très délicate et très difficile.

MM. Vanklyn et Chapmann ont donné une méthode qui permet de titrer l'ammoniaque résultant de la décomposition de la matière organique azotée au sein même du liquide. On dose d'abord l'ammoniaque libre et celle provenant de la combustion des matières albuminoïdes.

Pour cela, on se sert : 1° du réactif de Nessler; 2° d'une solution étendue d'ammoniaque; 3° d'une solution alcaline de permanganate de potasse.

On prépare la solution d'ammoniaque en faisant dissoudre 3gr,15 de chlorhydrate d'ammoniaque dans un litre d'eau distillée; cette solution contient 1 milligramme d'ammoniaque par centimètre cube. Il est bon d'avoir une solution plus faible, que l'on prépare en étendant la première solution de quatre-vingt-dix-neuf fois son volume d'eau distillée; c'est celle qu'on emploie généralement.

La solution de permanganate est faite en dissolvant 8 grammes de permanganate de potasse cristallisé et 200 grammes de potasse caustique dans 800 cent. cubes d'eau; on fait bouillir pendant quelque temps pour chasser toute trace d'ammoniaque et de matière organique azotée; on laisse refroidir et on amène le volume à 1 litre.

On monte un appareil distillatoire avec une cornue tubulée de 1200 cent. cubes dont on effile le col; celui-ci est relié au moyen d'un tube de caoutchouc à un condensateur de Liebig de 60 centimètres de long.

On verse dans la cornue au moyen d'un entonnoir 500 cent. cubes d'eau exactement mesurés; si l'eau est acide, on la rend légèrement alcaline avec du carbonate de soude; on ferme la tubulure et on distille assez rapidement. On recueille les cinquante premiers centimètres cubes et on les met de côté pour les essayer comme il sera dit plus loin. On continue à chauffer et on rejette les 150 cent. cubes qui passent ensuite.

On éteint alors le feu; il ne reste plus dans la cornue que 300 cent. cubes. Quand l'eau est refroidie, on ajoute 50 cent. cubes de la solution alcaline de permanganate

et on distille de nouveau en recueillant trois fois de suite dans des vases différents, 50 cent. cubes de liquide chaque fois, puis on arrête l'opération.

On a donc ainsi quatre solutions : la première renfermant l'ammoniaque libre de l'eau, les trois autres, l'ammoniaque des matières albuminoïdes. Il ne reste plus qu'à titrer ces différentes liqueurs par le réactif de Nessler.

A la solution d'ammoniaque libre de l'eau, c'est-à-dire aux cinquante premiers centimètres cubes recueillis, on ajoute 2 cent. cubes de réactif de Nessler, on agite et on observe une coloration plus ou moins intense, selon la quantité d'ammoniaque contenue. Dans un autre tube, on introduit un volume connu de la solution titrée et faible d'ammoniaque, on l'amène à 50 cent. cubes et on l'additionne de 2 cent. cubes de réactif de Nessler ; puis on ajoute la solution ammoniacale étendue, placée dans une burette, jusqu'à ce que la coloration soit identique dans les deux vases, que l'on a soin de placer sur une plaque de porcelaine, pour bien juger de l'égalité des teintes. Il suffit de lire, sur la burette, la quantité d'ammoniaque employée, pour calculer la teneur en ammoniaque de l'eau à essayer : chaque cent. cube de la burette correspond à 1/100 de milligramme. On répète la même opération sur les autres parties contenant l'ammoniaque des matières organiques.

Il arrive quelquefois, dans certaines eaux, que le liquide recueilli à l'extrémité du récipient est trop riche en ammoniaque et que le réactif de Nessler y produit un précipité, au lieu d'une coloration. Dans ce cas, on devra étendre ce liquide d'une quantité connue d'eau distillée et ramener ensuite par le calcul au volume primitif.

Ce procédé de dosage n'indique que la teneur de l'eau en matières azotées. Il sera bon dans l'essai d'une eau de contrôler les résultats obtenus précédemment en recherchant la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler la matière organique.

On peut dire, d'une manière générale, qu'une eau très pure absorbe moins de 1/2 milligramme d'oxygène par litre ; une eau potable en absorbe 2 à 3 milligrammes par litre.

Quant au calcul de l'analyse, il en sera parlé plus loin à propos des eaux minérales proprement dites. Remarquons seulement que d'ordinaire on s'appuie sur les principes suivants :

On combine d'abord le chlore au sodium, et, s'il en reste, on l'unit au calcium. Si, au contraire, il y a trop de soude, on la suppose unie à l'acide sulfurique. L'acide sulfurique, ou au moins le reste, sera compté avec la chaux. Le reste de la chaux et de la magnésie est calculé en carbonates tantôt simples, tantôt acides ; on laisse la silice libre.

Mais ce calcul est arbitraire et les données de l'analyse qualitative nécessitent quelquefois une autre manière de calculer les résultats. Si, par exemple, l'eau évaporée a une réaction alcaline, c'est qu'il y a du carbonate de soude, ordinairement avec du sulfate de soude et du chlorure de sodium, parfois aussi de l'azotate de soude. La chaux et la magnésie sont alors complètement à l'état de carbonates.

Lorsqu'on aura terminé l'analyse d'une eau destinée à l'alimentation, il faudra rechercher si cette eau ne renferme pas de métaux toxiques, tels que le plomb, le cuivre, le zinc, le manganèse, etc. Une bonne eau potable ne doit pas contenir plus de 3 milligrammes de fer par litre. On peut rencontrer le manganèse dans les eaux qui avoisinent les blanchisseries.

ANALYSE DES EAUX MINÉRALES.

Le nombre de substances à doser dans les eaux minérales est considérable. Il faudra surtout tenir compte des éléments suivants :

Bases : potasse, soude, lithine, cæsium, rubidium, oxyde de thallium, ammoniaque, chaux, baryte, strontiane, magnésie, alumine, protoxyde de fer, protoxyde de manganèse. On trouve aussi rarement ou en petites quantités : zinc, nickel, cobalt, cuivre, plomb, antimoine, étain.

Acides : sulfurique, phosphorique, silicique, carbonique, borique, azotique, azoteux, hyposulfureux, sulfhydrique, crénique, apocrénique, formique, propionique, etc. Rarement, ou en faibles proportions : acides arsénieux, arsénique, titanique. — Chlore, brome, iode, fluor.

Eléments non combinés et gaz indifférents. — Oxygène, azote, carbures d'hydrogène légers.

Matières organiques indifférentes.

Une analyse d'eau minérale se divise en deux parties, suivant les circonstances : l'une qui se fait à la source même, l'autre au laboratoire.

TRAVAIL A LA SOURCE.

Voici la liste des appareils qu'il faut emporter à la source pour y faire les opérations convenables :

1° Une pipette ordinaire de 200 à 250 cent. cubes.

2° Quatre ballons à ébullition de 300 cent. cubes chacun contient environ 3 grammes d'hydrate de chaux bien exempt d'acide carbonique, et si l'eau renferme du carbonate de soude, 1 $^1/_2$ gr. de chlorure de calcium desséché. Chaque ballon est pesé avec l'hydrate de chaux, le chlorure de calcium et son bouchon en caoutchouc; le poids est indiqué sur une étiquette.

3° Un bon thermomètre.

4° Environ huit flacons de 2 à 3 litres bouchés à l'émeri.

5° Quatre flacons de 7 litres bouchés à l'émeri.

6° Une bonbonne en verre enveloppée d'osier.

7° Un flacon jaugé de 1 litre, et un de 1/2 litre.

8° Quelques entonnoirs de différentes grandeurs.

9° Du papier à filtrer de Suède.

10° Ballons, vases à précipiter, limes, ciseaux, couteaux, lampe, baguettes en verre, tubes de verre, tubes de caoutchouc, bouchons, fil, etc.

11° Réactifs : ammoniaque, acide chlorhydrique, acide acétique, nitrate d'argent, chlorure de baryum, nitrate d'ammoniaque, acide tannique, acide gallique, teinture de tournesol, papiers réactifs.

Si l'eau contient de l'acide sulfhydrique ou du protoxyde de fer que l'on veuille doser à la source, il faudra emporter les appareils et les liqueurs, qui seront indiqués plus loin. Enfin, on verra aussi ce qu'il faudrait emporter si l'on voulait doser

dans l'eau tous les gaz dissous, doser les gaz qui se dégagent de la source, prendre la densité d'une eau très gazeuse, etc.

Pratique des opérations. — On examine l'apparence de l'eau (couleur, limpidité, etc.). On laisse déposer pendant un jour un flacon rempli d'eau et on examine au microscope la nature du dépôt, dans lequel on trouve fréquemment des infusoires et des végétaux cryptogamiques.

On note s'il se dégage des gaz à la source, si l'eau est mélangée de bulles gazeuses, ou si elle dégage des gaz quand on l'agite dans un flacon à demi rempli.

On observe la saveur et l'odeur.

On essaye la réaction de l'eau avec divers papiers réactifs.

On prend la température de l'eau : on plonge le thermomètre dans la source et on lit l'indication pendant qu'il est dans l'eau. Si l'eau coule par un tuyau, on la reçoit dans un grand entonnoir en verre dont on diminue l'orifice de façon qu'il sorte autant d'eau qu'il en arrive ; on plonge le thermomètre au milieu de la masse d'eau qui remplit l'entonnoir et on l'observe au bout d'un temps assez long. On complète cette observation en indiquant la date, la température de l'air et en observant si la température de la source est constante pendant les différentes saisons.

On remplit avec l'eau les flacons de 3 litres et de 7 litres ainsi que la bonbonne. Si l'eau n'était pas limpide, il faudrait la filtrer rapidement, ou la laisser déposer et soutirer la partie claire à l'aide d'un siphon.

Il arrive souvent que des impuretés flottent à la surface de la source : on se sert dans ce cas d'un flacon muni d'un bouchon à deux ouvertures dans lesquelles s'adaptent deux tubes, l'un plongeant dans l'eau et l'autre ayant son orifice au-dessus du niveau : on bouche le tube s'ouvrant sous l'eau avec le pouce, on introduit le flacon avec précaution dans l'eau, on enlève le pouce ; l'eau pénètre par l'ouverture que le doigt laisse libre, tandis que l'air s'échappe par l'autre tube. Pour les eaux minérales profondes dont on veut analyser l'eau à diverses distances du niveau, on prend les échantillons au moyen d'un appareil spécial décrit dans Frésénius (*Analyse quantitative*, 1875, p. 668).

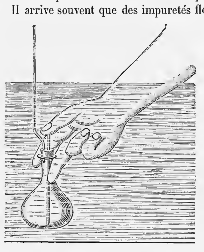


Fig. 79.

Pour doser la quantité totale d'acide carbonique, on remplit, autant que la disposition de la source le permet, la pipette préalablement lavée avec l'eau de la source elle-même, puis on la verse dans le ballon contenant de l'hydrate de chaux; on ficelle le bouchon. On remplit de même les trois autres ballons, on pèse et on note les poids sur l'étiquette pour l'analyse ultérieure qui sera faite au laboratoire.

Dosage de l'acide sulfhydrique. — On le dose à l'aide d'une solution titrée d'iode ; la décomposition de l'acide sulfhydrique par l'iode a lieu suivant l'équation :

$HS + I = S + HI$. La liqueur d'épreuve se prépare en dissolvant de l'iode dans de l'iodure de potassium, de manière que chaque centimètre cube représente 0gr,001 d'iode. On mesure ou l'on pèse une certaine quantité d'eau minérale sulfureuse; on ajoute un peu d'empois d'amidon étendu; et, enfin, en agitant toujours, on fait couler dans l'eau la dissolution d'iode jusqu'à coloration bleue permanente. On obtient ainsi, d'une manière approximative, le rapport entre la dissolution d'iode et l'eau sulfureuse. On met alors dans le ballon la quantité de dissolution d'iode qui sera presque nécessaire pour un second essai, on y fait couler la quantité d'eau sulfureuse mesurée ou pesée d'avance, on ajoute au liquide l'empois d'amidon et de la solution d'iode jusqu'à coloration bleue. On évite ainsi la perte d'acide sulfhydrique par évaporation ou oxydation; aussi ce second essai donne-t-il toujours un titre plus élevé que le premier. Comme on opère avec une dissolution d'iode très étendue, il est nécessaire de rechercher la quantité d'iode qu'il faut employer pour obtenir la coloration bleue indiquant la fin de l'opération : on prend un volume égal d'eau bouillie et exempte d'acide sulfhydrique, à celui sur lequel on a opéré; on ajoute un peu d'empois d'amidon et on verse de l'iode jusqu'à la coloration bleue permanente; on retranche ce dernier titre du premier.

D'après Bunsen, le dosage de l'acide sulfhydrique par l'iode n'est exact qu'autant que la proportion de cet acide ne dépasse pas 0,04 pour 100. Quand l'eau en contiendra plus que cette quantité, il faudra l'étendre avec de l'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri du contact de l'air.

Si l'eau contient des carbonates alcalins et de l'acide carbonique libre, on n'a pas à changer le mode d'analyse, le bicarbonate de soude n'ayant pas d'action sur la solution d'iode.

Si l'on veut contrôler le dosage volumétrique par une analyse en poids, on le fait en dosant l'acide sulfhydrique à l'état de sulfure d'arsenic. On ajoute à l'eau un excès d'arsénite de soude, on rend acide par l'acide chlorhydrique et on laisse déposer le sulfure d'arsenic. On filtre, on sèche à 100° jusqu'à ce que le poids soit constant.

Pour savoir, dans l'eau minérale, quelle est la partie du composé sulfuré qu'il faut calculer comme acide sulfhydrique, ou comme sulfhydrate de sulfure, ou comme sulfure, il faut s'assurer si l'eau abandonne en tout ou en partie son composé sulfuré sous l'action d'un gaz inerte. Pour cela, on fait passer un courant d'hydrogène (lavé d'abord dans du bichlorure de mercure, puis dans une solution de potasse caustique) dans un volume connu d'eau à essayer, que l'on a mis dans un ballon muni d'un bouchon percé de deux trous : dans l'un passe un tube qui amène l'hydrogène et qui plonge au fond du ballon, dans l'autre est enfoncé un tube à angle droit dont l'extrémité ne dépasse pas la face interne du bouchon. Au bout de quelques heures, on essaye s'il se dégage encore de l'hydrogène sulfuré, ce que l'on reconnaît en recevant le gaz qui se dégage dans une dissolution très faiblement bleuâtre d'iodure d'amidon; quand celle-ci n'est plus décolorée, on cesse le courant d'hydrogène et on dose de nouveau le soufre dans l'eau, soit à l'état de sulfure d'arsenic, soit avec la solution titrée d'iode. Il faut faire passer le courant d'hydrogène dans un lieu froid et à l'ombre. Le sulfure, qui dans ces circonstances, reste dissous dans l'eau, se trouvait, lorsqu'il y a aussi de l'acide sulfhydrique, à l'état de sulfhydrate de sulfure. Mais ce procédé est sans valeur, lorsque l'eau renferme

des hyposulfites, et c'est le cas le plus général. Il est préférable alors d'appliquer la méthode de Simmler. On chasse d'abord l'acide sulfhydrique libre au moyen de l'hydrogène et en s'aidant d'une pompe pneumatique; puis, dans l'eau débarrassée d'hydrogène sulfuré, on verse une solution de sulfate de protoxyde de manganèse; on chasse l'acide sulfhydrique mis en liberté et qui était comme sulfacide uni au sulfure métallique.

On sépare le sulfure de manganèse par filtration, on ajoute du nitrate neutre d'argent au liquide chaud; s'il y a de l'hyposulfite, on obtient un précipité qui renferme du sulfure d'argent et en général du chlorure d'argent; on filtre, on enlève le chlorure d'argent avec de l'ammoniaque, on dissout le sulfure d'argent lavé dans l'acide azotique, on dose et on pèse l'argent à l'état de chlorure et on en conclut l'acide sulfureux. (Il est évident qu'il n'est pas nécessaire de traiter le sulfure d'argent à la source.)

Dans le sulfure de manganèse recueilli sur le filtre, on a le soufre combiné au métal à l'état de monosulfure; mais si l'eau renfermait un bisulfure, ce qui lui donne une teinte jaunâtre, quand elle est en grande masse, le sulfure de manganèse serait mélangé de soufre rendu libre par le changement du bisulfure alcalin en monosulfure métallique; en traitant par l'acide chlorhydrique, le soufre libre reste non attaqué et on a dans la liqueur le manganèse qui était primitivement à l'état de monosulfure.

Dosage du protoxyde de fer. — Si par l'addition dans l'eau d'un peu d'acide tannique ou gallique, on obtient une coloration violette foncée, c'est que cette eau renferme du protoxyde de fer (généralement à l'état de carbonate). On le dose alors à l'aide d'une dissolution de permanganate de potasse, telle qu'il faille 100 c. c. de cette dissolution pour faire passer 1 gramme de fer de l'état de protoxyde à l'état de peroxyde. Cette dissolution doit être titrée sur place, soit au moyen du fil de clavecin, soit au moyen d'une dissolution titrée d'acide oxalique. On opère sur 500 c. c. d'eau que l'on additionne d'acide sulfurique. On fait l'essai dans un vase en verre blanc placé au-dessus d'une feuille de papier blanc. On fera plusieurs essais jusqu'à ce que l'on ait des résultats constants.

Si l'eau contient de l'acide sulfhydrique ou des matières organiques, ce procédé ne peut plus s'appliquer. Lorsqu'il n'y a que de l'acide sulfhydrique avec du protoxyde de fer, on pourrait, d'après Frésénius, modifier le procédé de la façon suivante : on détermine d'abord quelle est la quantité d'une dissolution d'iode qui correspond à un volume donné d'une solution de permanganate de potasse, quant à leur action sur un volume égal d'une solution aqueuse très étendue d'acide sulfhydrique. On traite 500 c. c. de l'eau minérale par la solution d'iode, puis 500 c. c. par le permanganate. Le premier essai donnera l'acide sulfhydrique; le second donnera le fer quand on aura retranché le volume de caméléon correspondant à la quantité de solution d'iode trouvée nécessaire pour décomposer l'acide sulfhydrique.

Dosage des gaz. — L'eau absorbe une quantité plus ou moins grande des gaz avec lesquels elle se trouve en contact; un litre d'eau saturé d'air à 15° se chargera de 17^{cc},95 de gaz présentant la composition suivante pour 100 :

Azote.	65,1 volumes.
Oxygène	34,9 —
	100,00

La composition de l'air dissous est constante et elle est déterminée, d'une part, par les volumes relatifs des deux gaz dans l'atmosphère, d'autre part, par leurs coeffieients de solubilité dans l'eau. Ces relations sont les suivantes :

	Composition en volume de l'air.	Coefficient de solubilité dans l'eau.
Azote.	79	0,0148
Oxygène	21	0,0299

on a par conséquent :

Azote dissous. . . . . . . $79 \times 0,0148 = 1,169 = 65,1$ pour 100
Oxygène . . . . $21 \times 0,0299 = 0,628 = 34,9$ —

En faisant l'analyse d'une eau, on remarquera toujours la même relation entre les nombres obtenus et ceux qu'indique la théorie, à moins que l'eau ne soit souillée par des matières organiques réductrices, les eaux d'égouts, par exemple.

Le dosage des gaz dissous dans l'eau s'effectue en faisant bouillir 500 c. e. d'eau placés dans un ballon de même capacité. On achève de remplir le ballon et le tube abducteur d'eau distillée bouillie, puis on ehauffe jusqu'à l'ébullition et on recueille les gaz sur la euve à mercure. On absorbe ensuite sueeessivement l'acide earbonique et l'aeide sulfhydrique, s'il y en a, par la soude eaustique et l'oxygène par le pyrogallate de potasse. Si l'eau renfermait de l'acide sulfhydrique, il faudrait absorber ce dernier par une solution ammoniaeale de biehlore de cuivre, sur un autre volume de gaz. On recueille le sulfure de cuivre, on l'oxyde avec du ehlorate de potasse et l'acide chlorhydrique et on dose le soufre; on en déduit l'acide sulfhydrique. En retranchant du volume total des gaz absorbés par la soude, cette quantité d'acide sulfhydrique, la différenee fera eonnaître le volume d'aeide earbonique.

Dosage direct de l'oxygène. — Ce procédé, dû à MM. Schutzenberger et Gérardin, donne des résultats presque identiques avec la méthode qui eonsiste à absorber l'oxygène des gaz dégagés par l'acide pyrogallique. Il est basé sur la propriété qu'a l'hydrosulfite de soude d'absorber rapidement l'oxygène libre pour se transformer en bisulfite :

$$S^2O^2, NaO, HO + O^2 = S^2O^4, NaO, HO.$$

La fin de l'opération est indiquée par une autre propriété que possède l'hydrosulfite de soude, celle de décolorer certaines matières colorantes, telles que le bleu d'aniline soluble de Coupier.

L'hydrosulfite de soude étant très instable, il faut titrer la liqueur à chaque dosage.

On le fait facilement au moyen d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre; l'hydrosulfite de soude ramène l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux et décolore complètement la liqueur.

On prépare une solution fortement ammoniaeale de sulfate de euivre eontenant

une quantité de sulfate cuivrique, telle que 10 centim. cubes de cette liqueur correspondent au point de vue de l'action sur l'hydrosulfite à 1 centim. cube d'oxygène. Le calcul par équivalent fournit le nombre que l'expérience directe a vérifié.

Pour préparer la liqueur d'hydrosulfite, on remplit aux trois quarts avec de l'eau ordinaire un flacon de 60 à 100 c. c. contenant une spirale formée avec une feuille de zinc et quelques morceaux de grenaille de zinc. On ajoute 10 c. c. d'une solution de bisulfite de soude à 20 degrés Baumé; on achève de remplir avec de l'eau et l'on bouche avec un bouchon de caoutchouc; on agite plusieurs fois; au bout d'une demi-heure, on peut employer le réactif.

D'une part, on verse dans une petite éprouvette à pied 20 c. c. de la solution cuivrique, que l'on recouvre d'une couche d'huile; d'autre part, dans un bocal à large ouverture, on introduit un litre d'eau à essayer et l'on couvre également d'une couche d'huile, après avoir teinté en bleu très clair au moyen de quelques gouttes de dissolution de bleu Coupier. On puise l'hydrosulfite avec une pipette de 50 à 60 c. c. divisée en dixièmes. On laisse couler peu à peu le réactif dans le sulfate de cuivre ammoniacal en agitant légèrement jusqu'à décoloration; puis avec la même pipette, on laisse couler l'hydrosulfite dans l'eau à essayer jusqu'à décoloration. Il faut avoir soin de maintenir le bout inférieur de la pipette au-dessous de la couche d'huile pendant ces deux opérations. Sachant que les 20 c. c. de sulfate de cuivre correspondant à 2 c. c. d'oxygène, il serait facile de déduire la quantité de ce dernier contenu dans un litre d'eau.

Il reste une petite correction relative à l'hydrosulfite nécessaire pour décolorer le bleu employé; il faudra donc faire un essai avec le même volume d'eau bouillie et la même quantité de bleu et retrancher le nombre de divisions versées de celui employé pour l'eau à essayer.

Densité. — Elle se prend par la méthode du flacon en ramenant l'eau à 15°.

Si l'eau est fortement gazeuse, on prend des flacons comme celui de la figure. Ils ont une capacité de 200 à 400 c. c. Le col est fermé par un tube cylindrique de 50 millim., de long et de 5 à 6 millim., de diamètre intérieur et sur lequel est une échelle en millimètres : l'orifice, bien arrondi, peut se fermer hermétiquement avec un bouchon en caoutchouc. On remplit ce flacon jusqu'au milieu du col rétréci; on bouche rapidement et on ficelle. Dans cet état, ce flacon peut être transporté au laboratoire, sans crainte de perte de gaz.


Fig. 80.

On place la fiole dans un lieu dont la température est bien constante et auprès d'elle un flacon plein d'eau distillée dont le col est fermé par un bouchon traversé par un thermomètre qui plonge dans l'eau. Au bout de 12 heures, on peut admettre que les deux liquides ont la même température. On note l'indication du thermomètre et la division de l'échelle à laquelle correspond le niveau de l'eau minérale dans son flacon.

On pèse la fiole avec son bouchon en caoutchouc sur une balance bien sensible,

on enlève le bouchon sans l'essuyer; on vide le flacon, on le lave, on le remplit d'eau distillée un peu au-dessus du niveau qu'atteignait l'eau minérale; on essuie bien le verre, on le laisse quelque temps à côté du grand flacon contenant le thermomètre, puis on amène le niveau à être le même que celui de l'eau minérale. Étant certain que la température est restée la même, on replace le bouchon et on pèse. En retranchant des poids du flacon plein dans les deux cas, le poids du flacon vide, sec et muni de son bouchon, on a les données numériques pour calculer la densité.

Enfin, il faut observer tout ce que la source pourrait offrir de particulier ou d'intéressant : son débit d'eau et de gaz libre, et si ces quantités sont constantes avec les saisons; si le niveau de la source est constant; si, dans les tuyaux de conduite ou les réservoirs, il se forme des dépôts boueux ou des concrétions solides (dans ce cas il faut en emporter au laboratoire pour en faire l'examen); à quelle formation géologique appartient le sol d'où sort l'eau minérale, son action thérapeutique, etc.

TRAVAUX DU LABORATOIRE.

La marche de l'analyse est différente selon que les eaux contiennent ou non des carbonates alcalins; comme dans ce dernier cas, l'analyse est beaucoup plus simple, nous étudierons d'abord les eaux non alcalines.

Comme l'évaporation de grandes quantités d'eau est nécessaire pour doser les éléments qui se trouvent en faible proportion, il faut procéder de suite à cette opération pendant que l'on se livre aux autres recherches analytiques.

On évapore donc avec soin dans une capsule de platine ou de porcelaine (mais dans ce dernier cas, il ne faut pas rechercher l'alumine dans cette portion) le contenu des trois grands flacons (environ 20 kilogrammes); on acidule légèrement par l'acide chlohydrique; on peut commencer l'évaporation à feu nu, mais il faut la finir, soit au bain-marie, soit sur bain de sable modérément chauffé. Il est inutile de dire qu'il faut apporter la plus grande propreté dans cette opération.

Dosage de la totalité des éléments. — Suivant le degré de concentration de l'eau minérale, on fait l'évaporation sur 200 à 1000 grammes. Si l'eau donnait un dépôt, il serait nécessaire d'évaporer le contenu d'un flacon et de faire tomber le dépôt dans la capsule avec de l'eau distillée. On évapore à feu nu en ayant soin de ne jamais chauffer jusqu'à l'ébullition et de couvrir la capsule avec un grand verre de montre, si l'eau est très gazeuse. On achève l'évaporation au bain-marie, on sèche au bain d'air ou d'huile à 180°, jusqu'à ce que le poids du résidu soit constant. Il est évident que pendant cette opération, une partie du chlorure de magnésium est décomposé en acide chlorhydrique et en magnésie, mais cette erreur est peu de chose et peut être négligée dans la plupart des cas; il ne faut du reste, jamais s'attendre à avoir un accord parfait avec l'analyse calculée et le poids du résidu fixe trouvé. Pour éviter la décomposition du chlorure de magnésium, Mohr additionne l'eau d'un poids connu de carbonate de soude calciné; Tillmann ajoute une quantité connue de sulfate de potasse, qui forme, avec le chlorure de magnésium le sulfate double de potasse et de magnésie :

$$MgCl + 2(KO,SO^3) = KO,SO^3 + MgO,SO^3 + KCl.$$

On reprend le résidu de l'évaporation par l'eau et on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que l'on soit sûr qu'il y en a suffisamment pour transformer tous les sels en sulfates; on évapore à siccité et on calcine; le nombre ainsi obtenu est un bon contrôle de l'analyse; car, cette dernière terminée, on calcule tous les éléments non décomposables par la chaleur à l'état de sulfates neutres, et l'on doit trouver un total se rapprochant beaucoup du poids du résidu inséré avec un excès d'acide sulfurique.

Dosage de l'acide sulfurique. — Si l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique donne un trouble notable par le chlorure de baryum, on procède directement au dosage de l'acide sulfurique sur 500 gr.; si non, on évapore 1 à 2 kil. d'eau jusqu'à réduction ou quart du volume primitif, et on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, comme il a été dit plus haut.

Dosage simultané du chlore, du brome et de l'iode. — On acidule de 100 à 1000 grammes d'eau avec de l'acide azotique, on précipite par le nitrate d'argent et on pèse le précipité formé. Si l'eau renferme peu de chlore, on en concentre une certaine quantité avant de précipiter par l'argent, et, si pendant l'évaporation il s'est formé un précipité, il faut ou le séparer par filtration, ou le dissoudre dans l'acide azotique avant d'ajouter le nitrate d'argent. La précipitation se fait mieux dans un liquide chaud; aussitôt que l'argent est en excès, le précipité se dépose rapidement par une légère agitation; mais il faut éviter de chauffer l'eau additionnée d'acide azotique, avant d'avoir ajouté un excès de nitrate d'argent. On décante le liquide clair surnageant sur un petit filtre, puis on y fait arriver tout le chlorure à l'aide d'un jet d'eau chaude; on le lave d'abord avec de l'eau acidulée par l'acide azotique puis avec de l'eau distillée bouillante. On presse le filtre entre deux feuilles de papier à filtrer, on enlève avec précaution le précipité et on incinère le filtre; comme pendant la calcination, une partie du chlorure d'argent peut être ramené à l'état métallique par le charbon du filtre, on traite les cendres par l'acide azotique, puis par l'acide chlorhydrique et on évapore à siccité : on verse dans le creuset le chlorure d'argent que l'on a détaché auparavant et on chauffe jusqu'à ce que la fusion commence sur les bords; on laisse refroidir et on pèse.

Détermination de la quantité totale de chaux, de magnésie, de fer, de silice et d'alcalis. — On pèse un des flacons qui ont été remplis à la source avec de l'eau parfaitement limpide et au besoin filtrée; on verse avec précaution un peu de cette eau dans un vase à précipité, et, dans le flacon, aussi bien que dans le vase, on ajoute de l'acide chlorhydrique en léger excès; on les recouvre de lames de verre et on les chauffe de manière à chasser tout l'acide carbonique. On évapore le contenu du vase et du flacon dans une capsule de porcelaine, ou mieux de platine, et on sépare la silice comme il a déjà été dit à propos des eaux douces. Ce précipité de silice doit complètement disparaître, si on le chauffe plusieurs fois au rouge en l'arrosant chaque fois d'un peu d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique; s'il reste un résidu, ce dernier peut être ou du sulfate de baryte ou de l'acide titanique; on le fond avec du bisulfate de potasse et on reprend la masse par l'eau froide; dans ces conditions, l'acide titanique se dissout, le sulfate de baryte ne change pas.

On fait bouillir la dissolution chlorhydrique avec un peu d'acide azotique et on précipite par l'ammoniaque le peroxyde de fer, plus un peu d'alumine, s'il y en a; ce précipité renferme tout l'acide phosphorique. qui, généralement, ne se trouve dans les eaux qu'en très faible proportion. Comme cet oxyde de fer contient un peu de magnésie, précipitée en partie dans ces conditions, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on le précipite de nouveau par l'ammoniaque; on filtre, on lave le précipité, on le calcine au rouge et on le pèse. Il est formé de peroxyde de fer, d'alumine et d'acide phosphorique, si ces deux dernières substances se trouvent dans l'eau. Comme contrôle, on le fond avec du bisulfate de potasse, on redissout dans l'eau, on réduit par le zinc, et on dose le fer à l'aide d'une liqueur titrée de permanganate de potasse. On devra trouver sensiblement le même chiffre que par la pesée.

Dans le liquide séparé du fer par filtration, on dose la chaux et la magnésie, comme il a été dit. Si le précipité d'oxalate de chaux contenait de l'oxalate de strontiane, il faudrait doser cette dernière base.

Si l'eau contenait une quantité notable de manganèse, ce métal serait précipité avec la chaux, en opérant par la méthode ordinaire; il faudrait, dans ce cas, précipiter le manganèse, dans le liquide d'où on a déjà éliminé la silice et le fer, par le sulfhydrate d'ammoniaque, avant de procéder à la recherche de la chaux.

Pour doser les alcalis, on fait bouillir 500 à 1000 grammes d'eau avec du lait de chaux pur dans une capsule d'argent, on concentre le liquide filtré et on précipite la chaux avec du carbonate et un peu d'oxalate d'ammoniaque, on filtre, on évapore à siccité le liquide filtré dans une capsule de platine et on chauffe au rouge sombre pour chasser les sels ammoniacaux. On reprend par l'eau et on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque pour précipiter les dernières portions de chaux et de magnésie, qui auraient échappé à la première précipitation. On filtre, on évapore dans une capsule tarée et on dose les alcalis à l'état de chlorure. Si l'eau renferme peu d'acide sulfurique, on ajoute, avant la calcination des chlorures, un peu de chlorhydrate d'ammoniaque pour transformer les sulfates alcalins en chlorures; mais si elle renferme beaucoup d'acide sulfurique, il faut, avant de traiter par le lait de chaux, ajouter du chlorure de baryum en quantité équivalente à celle de l'acide sulfurique. Il ne faut pas perdre de vue, que, pour que les chlorures alcalins soient propres à être pesés, ils doivent donner avec l'eau une dissolution bien limpide, ne précipitant ni par l'ammoniaque, ni par le carbonate d'ammoniaque.

Dosage de la chaux qui reste dissoute dans l'eau après l'ébullition. — On pèse, dans un ballon de 1500^{c.c.} de capacité, un kilogramme d'eau et on chauffe à l'ébullition pendant une heure, en remplaçant de temps en temps l'eau vaporisée par de l'eau distillée chaude. Après refroidissement, on pèse le ballon avec son contenu; on en retranche le poids du ballon vide et on a le poids du liquide bouilli. On filtre à travers un filtre sec, sans laver le précipité; on pèse le liquide filtré et on dose la chaux en la précipitant par l'oxalate d'ammoniaque. On calcule enfin la quantité réelle dissoute après ébullition dans 1000 grammes d'eau minérale.

Dosage de la totalité de l'acide carbonique. — On se sert pour cela des fioles

qui ont été préparées à la source. On les pèse et on les chauffe quelque temps au bain-marie (si l'on fait le dosage d'acide carbonique plusieurs jours après le remplissage des fioles, il est inutile de chauffer). A travers un petit filtre à plis et sans remuer le précipité, on filtre le liquide clair ; ce liquide doit être fortement alcalin et ne pas se troubler par l'addition d une solution de chlorure de calcium. On jette le petit filtre dans le ballon où se trouve le précipité et le reste du liquide ; l'aeidc carbonique est dosé d'après la méthode de Mulder, Stolba et Kolbe, modifiée par Frésénius.

L'appareil se compose d'un ballon A, de 150 à 300$^{c.c.}$ fermé par un bouchon en eaoutehouc percé de deux trous ; *b b'* est un tube deux fois recourbé muni en *c* d'une boule et que l'on peut, au moyen du caoutchouc *d* fermé par une pince, mettre en communication, soit avec l'entonnoir *e*, soit avec le tube *f* rempli de chaux sodée et communiquant avec le ballon *g* contenant de la lessive de potasse.

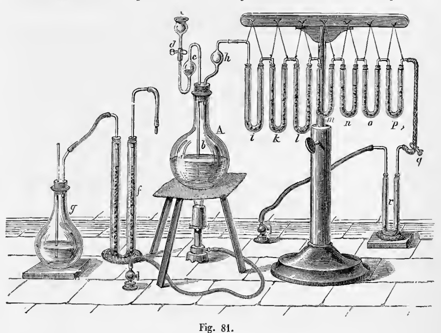


Fig. 81.

Le tube *h*, muni d'une boule en son milieu est taillé en biseau à l'extrémité inférieure. Le tube en U*i*, de 17 centimètres de longueur et de 16 millimètres de diamètre, ne renferme dans la courbure qu'un peu de chlorure de calcium. Les deux tubes *k* et *l*, de mêmes dimensions, sont remplis, le premier, de chlorure de caleium, le second de pierre ponce à sulfate de cuivre (1). Les tubes *m*, *n*, *o*, *p* sont plus petits (11 centimètres de longueur et 16 millimètres de diamètre) : *m* renferme du chlorure de calcium, *n* et *o* sont remplis aux $\frac{5}{6}$ de ehaux sodée en

1. Ce sont des fragments de pierre ponce qu'on fait bouillir dans une dissolution saturée de sulfate de cuivre jusqu'à ce que tout l'air soit chassé et qu'on sèche ensuite jusqu'à déshydratation du sel de cuivre.

gros grains (environ 20 grammes) et on achève, dans la branche de droite, avec du chlorure de calcium en grains : *p* contient de la chaux sodée dans la branche droite et du chlorure de calcium du côté du tube eau ; *t*, *k*, *l* et *m* ne servent qu'à débarrasser l'acide carbonique de la vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique ; *n* et o, avec leur chaux sodée absorbent complètement l'acide carbonique et avec leur chlorure de calcium, ils empêchent la perte d'un peu de vapeur d'eau, la chaux sodée s'échauffant en absorbant l'acide carbonique ; le tube *p* préserve de la vapeur d'eau extérieure les tubes *n* et o qu'on devra peser. Les bouchons de *n* et de *o* sont recouverts de cire à cacheter.

Il est inutile de dire qu'il faudra s'assurer que le chlorure de calcium n'est nullement alcalin : on a un très bon sel en ajoutant un peu de sel ammoniac à la solution de chlorure pendant l'évaporation.

Le ballon A contenant le carbonate de chaux provenant de l'acide carbonique de l'eau minérale, on le bouche, on pèse *n* et o, on réunit *b* avec *e*, on ferme *d* et on aspire l'air avec la pompe aérohydrique ou un aspirateur adapté au caoutchouc *s*, relié au tube en U *v* contenant un peu d'eau et aussi au tube *p*. La pince *q* est naturellement ouverte. On reconnaît que l'appareil ferme bien, à ce que le passage des bulles d'air dans l'eau de *r* cesse au bout de peu de temps. Cela fait, on remplit *e* d'acide chlorhydrique étendu, et, en ouvrant *d* avec précaution, on en fait couler un peu dans A. Aussitôt le dégagement d'acide carbonique commence et on juge de sa force par le passage des bulles de gaz dans l'eau du tube *r*.

Quand le dégagement se ralentit, on laisse arriver une nouvelle quantité d'acide en ouvrant *d*, et ainsi de suite, tant qu'il restera de l'acide en *e* (il faut cependant que la quantité d'acide soit suffisante pour décomposer tout le carbonate). On lave *e* avec de l'eau que l'on fait arriver dans A ; on enlève *e*, on réunit *f* avec *d*, et en ouvrant convenablement *d*, on fait passer un courant d'air modéré dans l'appareil, pendant qu'on porte le contenu de A à une température voisine de l'ébullition. Les tubes à chaud sodée s'échauffent ; on laisse refroidir l'appareil, tout en continuant le courant d'air. On enlève les tubes *n* et *o* et on les pèse ; leur augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique.



Fig. 82.

S'il faut doser l'acide carbonique renfermée dans des cruchons ou dans des bouteilles, on aura une perte de gaz au moment où on enlèvera les bouchons, si l'eau est saturée. Il faut dans ce cas doser d'abord l'acide carbonique qui se dégage quand on abaisse la pression, puis celui qui reste dissous dans l'eau. Le moyen le plus simple pour percer le bouchon sans perdre de gaz est celui proposé par Rochleder. On se sert d'un perce-bouchon *a* muni d'une ouverture latérale *b*. En haut, il est hermétiquement fermé par un bouchon traversé par un tube *c*. Quand on enfonce le perce-bouchon, celui-ci détache un morceau de liège qui en ferme l'ouverture, de sorte que l'air ne peut ni pénétrer du dehors, ni sortir du flacon. On réunit le petit tube *c* à l'aide d'un caoutchouc aux appareils qui servent à dessécher et à recueillir l'acide carbonique décrits plus haut ; le tube en caoutchouc est muni d'une pince, puis on descend lentement le perce-bouchon en le tournant sur lui-même. Quand le liquide *b* se trouve au-

dessous du bouchon dans le goulot, c'est-à-dire, entre le niveau du liquide et le bouchon, le dégagement commence et on le règle avec la pince. Lorsqu'il ne sort plus de gaz, on enlève le cruchon ou la bouteille et on fait passer dans l'appareil, un courant d'air débarrassé d'acide carbonique.

L'augmentation du poids des tubes d'absorption donne la quantité d'acide carbonique dégagé par la diminution de pression. On soutire l'eau avec un siphon et on y dose l'acide carbonique libre restant, d'après le procédé Pettenkofer déjà décrit.

Dosage de la lithine, de la baryte, de la strontiane, de l'alumine, du protoxyde de manganèse, du protoxyde de fer, de l'acide phosphorique.

Le contenu pesé des trois grands flacons remplis à la source est acidulé par l'acide chlorhydrique et évaporé jusqu'à dessiccation complète de la masse à 100° à 110°.

Le résidu est traité par l'acide chlorhydrique et l'eau, puis filtré; on obtient de la sorte un précipité I, principalement formé d'acide silicique. On fait bouillir le liquide additionné d'acide azotique, on précipite par l'ammoniaque et on filtre. Le précipité, redissout dans l'acide chlorhydrique, est précipité de nouveau par l'ammoniaque; on filtre et on réunit les eaux de lavage: on obtient un précipité II contenant le peroxyde de fer, etc. On met le liquide dans un ballon pouvant bien se fermer et qui sera presque rempli; on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, on laisse reposer vingt-quatre heures à une douce chaleur; on filtre et on lave le précipité avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque : ce précipité III consiste principalement en sulfure de manganèse. Les liquides sont précipités par le carbonate d'ammoniaque après addition d'ammoniaque; on filtre, on lave à l'eau ammoniacale; ce précipité IV est en grande partie formé par du carbonate de chaux.

On évapore dans une capsule de porcelaine les liquides provenant de tous ces traitements; on transvase dans une capsule de platine et on calcine au rouge pour chasser les sels ammoniacaux. On humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique; on étend d'eau, on additionne la dissolution d'un lait de chaux pur jusqu'à réaction alcaline et on fait bouillir; on sépare par filtration un précipité V, formé de magnésie et de l'excès de chaux. Le liquide filtré est traité par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, on filtre et on recueille un précipité VI, qu'on lavera à l'eau ammoniacale. On évapore le liquide à siccité, on chauffe au rouge pour chasser les sels ammoniacaux, on humecte avec l'acide chlorhydrique et on reprend par un mélange d'alcool absolu et d'éther : on filtre, on évapore, on redissout le résidu dans l'eau et l'on essaye si la solution se trouble par addition d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque: si oui, recommencer les traitements cités plus haut pour enlever les dernières traces de chaux et de magnésie; enfin, on évapore à siccité, on reprend par un léger excès d'acide chlorhydrique, on étend d'eau et on dose la lithine en la transformant en phosphate basique ($3LiO, PhO^5$).Pour cela, il faut évaporer à siccité la dissolution avec une quantité suffisante de phosphate de soude et assez de lessive de soude étendue pour que la réaction soit alcaline; ajouter au résidu assez d'eau pour dissoudre les sels solubles et un volume égal d'ammoniaque liquide; faire digérer douze heures à une douce chaleur; après filtration, traiter de nouveau le

liquide de la même façon. Si l'on recueillait encore un peu de phosphate de lithine, on l'ajouterait à la quantité obtenue tout d'abord. Le phosphate de lithine, quand il se dépose, a pour formule ($3\,LiO, PhO^5 + Aq$) ; il perd complètement son eau à 100° : on peut le peser, soit desséché à 100°, soit calciné au rouge,

Traitement des précipités obtenus plus haut.

Précipité I. — Il est presque entièrement formé de silice, mais il peut aussi contenir du sulfate de baryte et du sulfate de strontiane; on chasse la silice en évaporant à plusieurs reprises ce résidu en présence d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique; s'il reste un résidu, le fondre avec un peu de carbonate de soude, reprendre par l'eau, filtrer et laver; redissoudre le résidu resté sur le filtre par l'acide chlorhydrique, précipiter par l'acide sulfurique, laisser déposer et filtrer; on lave à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure et on calcine le filtre; on pèse du sulfate de baryte. Les liquides sont additionnés d'ammoniaque en léger excès, puis de carbonate d'ammoniaque; s'il s'est formé un précipité, on le sépare du liquide par filtration et on le réunit au précipité IV, dans lequel on recherchera la strontiane.

Précipité II. — Il est formé en grande partie d'oxyde de fer; il contient en outre l'alumine et l'acide phosphorique. (Il est à noter cependant que l'alumine trouvée ne pourra être considérée comme provenant de l'eau qu'autant que l'évaporation aura été faite dans un vase en platine ou en argent). On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la dissolution de l'acide citrique pur et de l'ammoniaque. Le fer est précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, en opérant dans un petit ballon fermé et presque rempli. On filtre, on lave le précipité avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque et on dose le fer en calcinant le sulfure et pesant l'oxyde à l'état de Fe^2O^3. On additionne le liquide filtré d'un peu de carbonate de soude et de nitrate de potasse, on évapore à siccité et on chauffe le résidu au rouge jusqu'à ce qu'il soit tout à fait blanc. On le dissout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et on précipite le liquide clair par l'ammoniaque; le précipité peut être formé d'alumine hydratée, de phosphate d'alumine ($PhO^5Al^2O^3$), ou d'un mélange des deux. On sépare le précipité par filtration, on le calcine et on le pèse. Dans la liqueur, on verse du chlorure de magnésium; s'il se fait un précipité, c'est qu'il y a un excès d'acide phosphorique et l'alumine qui, dans ce cas, a été pesé à l'état de phosphate d'alumine : il faut recueillir ce précipité, après l'avoir laissé déposer 12 heures au moins; le laver à l'eau ammoniacale, le calciner et peser l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie. Mais s'il ne s'est pas formé de précipité, il faut rechercher l'acide phosphorique dans le précipité d'alumine : on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on additionne la liqueur d'acide citrique, d'ammoniaque et de chlorure de magnésium; l'acide phosphorique se précipitera à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on traitera comme il vient d'être dit. On pourrait aussi séparer l'acide phosphorique de l'alumine en le précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-molybdique, redissolvant ce dernier dans l'ammoniaque et dosant l'acide phosphorique dans la liqueur (en précipitant par une solution magnésienne).

Précipité III. — Outre le sulfure de manganèse, ce précipité peut renfermer des traces de sulfures de nickel, de cobalt, de zinc et aussi un peu de carbonate de chaux. On le traite par l'acide acétique modérément concentré, on filtre et on chauffe le liquide filtré pour chasser l'acide carbonique : on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque, après addition d'ammoniaque ; on laisse reposer 24 heures et on dose le manganèse à l'état de sulfure ; on le dessèche, on incinère le filtre à part et on ajoute les cendres au sulfure ; on mélange le tout avec du soufre pur en quantité suffisante et on chauffe fortement au rouge dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce que la masse soit noire ; il ne reste plus qu'à peser alors le sulfure anhydre.

Dans la liqueur, d'où on a séparé le manganèse, on ajoute du carbonate d'ammoniaque et s'il se fait un précipité, on le traite comme le précipité IV.

S'il est resté une partie insoluble dans l'acide acétique, on essaye si elle renferme les métaux cités plus haut.

Précipités IV, V, VI. — Le précipité IV est principalement formé de carbonate de chaux. On lui ajoute les précipités V et VI, ainsi que les petites parties de carbonates alcalino-terreux résultant du traitement des précipités I et III : on a alors toute la strontiane et toute la baryte qui ont passé au commencement de la solution chlorhydrique. On dessèche les précipités et on les chauffe au rouge dans un creuset en platine, en portant la température aussi haut que possible au moyen du chalumeau à gaz. On transforme ainsi les carbonates de baryte et de strontiane en baryte et strontiane et une partie du carbonate de chaux en chaux. On fait bouillir le produit de la calcination, à cinq ou six reprises différentes, avec de l'eau que l'on décante chaque fois sur un filtre : on neutralise la solution avec l'acide chlorhydrique et on soumet à l'analyse spectrale une portion du résidu qu'on aura soin de remettre dans la masse. S'il n'y a que de la strontiane et de la chaux, on précipite par le carbonate d'ammoniaque, on transforme les carbonates en azotates en les traitant par un léger excès d'acide azotique et chassant l'excès d'acide au bain-marie. On traite dans un flacon fermé les azotates bien secs par un mélange à volume égal d'alcool absolu et d'éther ; on sépare par filtration, dans un entonnoir couvert, l'azotate de strontiane non dissous ; on le lave avec le mélange d'alcool et d'éther et on le dissout dans l'eau ; on ajoute un excès d'acide sulfurique étendu, puis de l'alcool en quantité au moins égale à celle du liquide ; on laisse reposer douze heures, on filtre, on lave avec de l'alcool faible, on sèche et on calcine le sulfate de strontiane.

Si, avec la strontiane et la chaux, il y a de la baryte, on précipite la dissolution très légèrement acide des trois terres par l'acide hydrofluosilicique récemment préparé ; on ajoute un volume d'alcool à 95 pour 100, égal au tiers du volume total du liquide ; on laisse reposer douze heures, puis on recueille le précipité de fluosiliciure de baryum sur un filtre taré ; on le lave avec un mélange à volume égal d'eau et d'alcool, jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus de réaction acide, mais sans toutefois laver davantage ; on pèse le précipité desséché à 100°. Dans le liquide filtré, dosez la strontiane comme il vient d'être dit, c'est-à-dire, en la transformant en carbonate, en nitrate et la pesant enfin à l'état de sulfate.

Dosage de l'arsenic. — Il n'y a généralement, dans les eaux, que des traces d'arsenic. Quelques eaux cependant en contiennent une assez forte proportion pour pouvoir être dosée, et quand une eau minérale doit ses propriétés à cet élément, il est important de vérifier de temps à autre, la quantité d'arsenic, comme dans les eaux de la Bourboule, par exemple.

Pour cela, il est préférable de suivre le procédé de MM. Millot et Maquenne : c'est le procédé de dosage de l'acide phosphorique par l'urane, appliqué au dosage de l'acide arsénique.

On évapore à siccité plusieurs litres (selon la quantité d'arsenic) en présence d'acide azotique; on reprend le résidu par l'acide sulfurique et l'eau et on fait bouillir de façon à chasser complètement l'acide azotique ; la dissolution est introduite dans un appareil de Marsh.

Les gaz qui se dégagent ne peuvent contenir que de l'arsenic et de l'antimoine; on les reçoit dans l'acide nitrique fumant où ils sont oxydés. Après trois ou quatre heures, la réaction est terminée, mais il est bon de vérifier si la flamme de l'hydrogène laisse des taches miroitantes sur une soucoupe de porcelaine.

On a alors en dissolution dans l'acide nitrique, tout l'arsenic contenu dans l'eau ; on évapore à sec, puis on reprend par l'eau, qui dissout l'acide arsénique et qui ne dissoudrait pas l'oxyde d'antimoine, dans le cas où ce dernier s'y trouverait. On filtre, si cela est nécessaire.

Pour faire le dosage, il faut préparer les liqueurs suivantes :

1° Acétate de soude cristallisé, 100 grammes; acide acétique ordinaire 50 grammes; eau pour faire un litre de liqueur. 2° Dissoudre 20 grammes d'azotate d'urane dans 500 centimètres cubes d'eau environ; précipiter par l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un léger louche; on redissout dans la plus petite quantité possible d'acide acétique, puis on complète un litre avec de l'eau distillée.

3° Solution de ferrocyanure de potassium à 100 grammes par litre.

4° On dissout 5 grammes d'acide arsénieux pur dans l'acide azotique bouillant, on évapore à sec, on reprend par l'eau, pour faire un litre. Cette dissolution sert à titrer la liqueur d'urane; elle contient pour 10 centimètres cubes $0^{gr},0581$ d'acide arsénique.

On prend $10^{c.c.}$ de cette dissolution, que l'on place dans une capsule de porcelaine; on l'étend d'eau de manière à faire environ $100^{c.c.}$, on ajoute $10^{c.c.}$ de la solution d'acétate de soude, on fait bouillir et on verse goutte à goutte la solution d'urane jusqu'au moment où tout l'acide arsénique est complètement précipité à l'état d'arséniate d'urane. On reconnaît que la précipitation est complète, lorsqu'en mélangeant une goutte du liquide bouillant avec une goutte de ferrocyanure préalablement déposée sur une assiette, on obtient une légère coloration rougeâtre.

Une correction est nécessaire : elle est déterminée une fois pour toutes.

On lit sur la burette le volume de liqueur d'urane employée, on retranche la correction et en divisant par $0^{gr},0581$ le nombre ainsi obtenu, on a le titre de la liqueur. En observant les proportions indiquées plus haut, on trouve que 1 centimètre cube de la liqueur d'urane équivaut à un demi-milligramme environ d'acide arsénique.

Il ne reste plus qu'à répéter la même opération avec la solution fournie par

l'appareil de Marsh ; connaissant le titre de la liqueur d'urane et le nombre de centimètres cubes employés, il est facile de déduire la quantité d'arsenic.

Dosage de l'iode et du brome. — Recherche des éléments qui ne sont qu'en petite quantité. — On verse le contenu de la tourie dans une chaudière en fer propre et bien polie. Si l'eau ne renferme pas de carbonate de soude, on en ajoute un léger excès, pour empêcher la volatilisation de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique, qui proviendraient de la décomposition du bromure et de l'iodure de magnésium. L'évaporation se fait à feu nu ; quand le résidu est presque sec, on l'enlève autant que possible avec une spatule en fer, on reprend le résidu avec de l'eau et on évapore la solution dans une capsule de porcelaine. On broie les résidus mélangés et on les chauffe à plusieurs reprises avec de l'alcool à 97° jusqu'à ce que l'on soit certain d'avoir dissous tout le bromure et l'iodure alcalins. On filtre et on met de côté le résidu qui servira pour des recherches ultérieures. On distille le liquide alcoolique au bain-marie, après l'avoir additionné de deux gouttes de lessive de potasse pure ; on reprend le résidu par de l'alcool absolu et on ajoute la portion insoluble au premier résidu ; la liqueur alcoolique, additionnée de nouveau de deux gouttes de lessive de potasse est évaporée et légèrement chauffée pour détruire les matières organiques : si l'on chauffait fortement ce résidu, il pourrait y avoir de notables pertes d'iode par suite de l'action décomposante des chlorures métalliques sur l'iodure de potassium. On reprend par l'eau et on filtre.

Iode. — On ajoute à la solution quelques gouttes d'acide hypoazotique dans de l'acide sulfurique ; pour être certain qu'il n'y a pas de brome mis en liberté, on fait usage d'acide hypoazotique bien exempt d'acide azotique ; on l'obtient en chauffant fortement au rouge de l'azotate de plomb déjà faiblement calciné. Dans le liquide additionné d'acide hypoazotique, on verse 4 à 5 grammes de sulfure de carbone ; on secoue fortement, et, en décantant avec précaution, on sépare du liquide retenant le chlore et le brome, le sulfure de carbone coloré en violet, s'il y a de l'iode. On agite encore une fois la liqueur avec le sulfure de carbone, puis on lave le sulfure de carbone contenant l'iode par décantation, en versant l'eau sur un filtre.

On met le sulfure de carbone violet dans un flacon à l'émeri, on verse une solution étendue d'hyposulfite de soude, en agitant à la fin après chaque deux gouttes ajoutées, jusqu'à ce que la coloration violette soit complètement disparue. On peut saisir, avec beaucoup d'exactitude, la fin de la réaction. On détermine la valeur de la solution d'hyposulfite par son action sur une dissolution d'iode en quantité connue dans le sulfure de carbone, jusqu'à décoloration.

Brome. — La dissolution aqueuse renferme tout le bromure et un peu de chlorure qui aurait pu être dissous par l'alcool. On précipite avec le nitrate d'argent, on lave le précipité, on le sèche, on le fond et on le pèse. On en met, dans un tube à boule, une portion ; pour cela il est bon de la placer dans un tube à boule léger, de la fondre dans la boule et de peser après refroidissement. On connaît ainsi le poids total du tube et celui de son contenu. Il faut faire les pesées avec le plus

grand soin. On fait ensuite passer dans le tube un courant très lent de chlore pur et sec, en chauffant le contenu de la boule à fusion et en secouant de temps en temps la matière fondue. Au bout de vingt minutes, on enlève le tube à boule, on le laisse refroidir, on l'incline légèrement pour que l'air chasse le chlore et on pèse ; faire encore passer le courant de chlore une dizaine de minutes, peser de nouveau et recommencer au besoin la même opération, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent un résultat identique. La différence de poids multipliée par 4,2203 donne le poids de bromure d'argent décomposé par le chlore.

Dans le liquide, d'où on a séparé le brome et le chlore, on verse un léger excès d'acide chlorhydrique pour éliminer l'argent, on filtre, on évapore le liquide à siccité, après l'avoir rendu alcalin avec du carbonate de soude et on mélange ce résidu avec le produit plus considérable épuisé par l'alcool. Dans cette masse saline, on y recherche les principes qui ne sont qu'en proportion très minime (cæsium, rubidium, thallium, acide borique, fluor, etc.).

Dosage de l'ammoniaque. — On peut employer la méthode calorimétrique donnée à propos des eaux douces. Frésénius recommande le procédé suivant : évaporer avec soin, dans une cornue tubulée, 2000 grammes d'eau, additionnée d'une quantité connue d'acide chlorhydrique étendu ; pousser l'opération de façon à n'avoir qu'un faible volume comme résidu ; au moyen d'un tube à entonnoir, verser un volume connu de lessive de soude récemment préparée, et, après avoir relevé le col de la cornue, porter à l'ébullition, jusqu'à ce que le liquide soit presque complètement évaporé. On conduit les vapeurs dans un réfrigérant de Liébig, et on reçoit le liquide condensé dans un récipient tubulé qui renferme un peu d'eau acidulée avec une petite quantité connue d'acide chlorhydrique et dont la tubulure communique avec un tube en U contenant un peu d'eau. On transforme le sel ammoniac, qui se trouve dans le liquide du récipient, en chloroplatinate d'ammoniaque, avec une quantité connue de chlorure de platine.

Pour cela, il suffit d'évaporer, presque à siccité au bain-marie, le liquide contenant le chlorhydrate d'ammoniaque avec du chlorure de platine en excès ; de reprendre le résidu avec de l'alcool à 80 pour 100, ou mieux avec un mélange d'alcool à 96° et d'éther, dans les proportions de 5 du premier et 1 du second, en volume. Lorsqu'on a complètement dissous l'excès de chlorure de platine, on pèse le chloroplatinate desséché à 120° sur un filtre taré et on en déduit l'ammoniaque. Comme contrôle, on peut calciner le sel double et calculer l'ammoniaque d'après le poids du résidu de platine.

Cette opération terminée, il convient de faire une contre-épreuve avec les mêmes quantités d'acide chlorhydrique, de chlorure de platine et d'alcool. En retranchant le peu de sel double qu'on trouve dans celle-ci du poids obtenu précédemment, on a, avec une grande exactitude, celui qui correspond à l'ammoniaque de l'eau.

On peut aussi employer le procédé Boussingault qui donne de bons résultats. Au lieu de convertir l'ammoniaque en chlorure double de platine et d'ammonium, on reçoit le produit de la distillation dans une solution faible d'acide sulfurique d'une force connue : l'opération terminée, il ne reste qu'à mesurer l'excès d'acide avec une lessive de soude titrée.

Recherche et dosage de l'acide crénique et de l'acide apocrénique. — On fait bouillir pendant environ une heure avec de la lessive de potasse une grande partie du précipité qui s'est formé pendant l'évaporation de l'eau ; on filtre, on acidule le liquide filtré avec de l'acide acétique, on ajoute de l'ammoniaque et on laisse déposer pendant douze heures; on filtre pour séparer le précipité de silice et d'alumine qui s'est formé; on acidule avec un léger excès d'acide acétique et on ajoute de l'acétate neutre de cuivre. S'il se forme un précipité brun, c'est de l'apocrénate de cuivre, qui, suivant Mulder, retient des proportions variables d'ammoniaque et contient 42,8 pour 100 d'oxyde de cuivre, après dessiccation à 140°. On additionne de carbonate d'ammoniaque le liquide séparé par filtration jusqu'à ce que la couleur verte soit devenue bleue et on chauffe. S'il se forme un précipité bleuâtre, c'est du crénate de cuivre, qui, séché à 140°, renferme 74,12 pour 100 d'oxyde de cuivre.

Recherche et dosage des acides organiques volatils. — Scherer, dans ses analyses d'eaux de la source de Brukenau (Bavière), a trouvé les acides butyrique, propionique, acétique, formique. Si l'on voulait se livrer à des recherches qui présentent plutôt un intérêt scientifique, il faudrait opérer de la façon suivante, d'après l'auteur allemand :

Évaporer une grande quantité d'eau minérale, additionnée du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, dans le cas où elle ne renferme pas déjà de bicarbonate alcalin; séparer le liquide du précipité par filtration; aciduler avec précaution les eaux-mères avec de l'acide sulfurique et précipiter le chlore avec du sulfate d'argent, en ayant soin de laisser plutôt un excès de chlore que d'introduire un excès d'argent. On distille le liquide filtré, tant que le liquide qui passe a une réaction acide ; on sature celui-ci avec de l'eau de baryte, on enlève avec l'acide carbonique l'excès de baryte et on fait bouillir ; on concentre, on filtre, on évapore à siccité dans une capsule tarée, on sèche à 100° et on pèse tous les sels de baryte ensemble. On reprend le résidu par l'alcool chaud. Le formiate de baryte reste non dissous ; il est séché et pesé. On s'assure qu'il ne renferme pas d'azotate de baryte. On évapore à une douce chaleur la dissolution alcoolique des autres sels de baryte; on traite la plus grande partie du résidu avec beaucoup d'eau et on précipite avec précaution la baryte avec du sulfate d'argent. Il importe de laisser évaporer, sous le siccateur, le liquide, séparé du précipité par filtration. Quand il s'est déposé une quantité suffisante de sel d'argent, on la retire du liquide, on la sèche sur l'acide sulfurique et on s'en sert pour déterminer l'équivalent de l'acide. Puis on laisse évaporer le reste de la dissolution d'argent à siccité, on presse entre des feuilles de papier à filtre, on sèche sur l'acide sulfurique et on en fait l'analyse. Se reporter, du reste, au mémoire oiginal (*Ann. d. Chem .ru. Pharm.*, XCIX, 257).

Cas de la présence d'un carbonate alcalin fixe. — Quand une eau minérale renferme un carbonate alcalin, il ne peut y avoir de sels de chaux et de magnésie solubles par eux-mêmes; la chaux et la magnésie que l'on trouve doivent être regardées comme à l'état de carbonates dissous à la faveur de l'acide carbonique, quand bien même la magnésie ne serait pas précipitée par l'ébullition de l'eau. On n'a donc pas à s'occuper ici du dosage particulier de la chaux restée en dissolution après l'ébullition. On fait l'analyse comme il vient d'être dit dans les chapitres précédents.

Calcul de l'analyse des eaux minérales. — Comme exemples de calcul et contrôle des résultats d'analyses d'eaux minérales, il faudrait consulter les travaux que Frésénius a faits sur ce sujet de 1850 à 1857, et publiés à Wiesbaden. On y trouvera les différents types d'eaux minérales, et, entre autres les analyses suivantes :

Analyse de la source d'Ems (eau chaude alcaline).

Analyse des eaux de Langenschwalbach (eaux ferrugineuses alcalines, riches en acide carbonique).

Analyse de la source de Wielbach (eau froide sulfureuse).

Analyse de la source de Geilnau (eau gazeuse, alcalino-ferrugineuse).

Analyse de la source alcaline de Weilbach (riche en lithine).

Voici, comme modèle de calcul et de représentation des résultats, une analyse du même auteur, de la source d'Élisabeth à Hombourg-ès-Monts.

Les nombres expriment en grammes la quantité des éléments contenus dans 1000 grammes d'eau.

1. Chlorure, bromure et iodure d'argent ensemble..		28.97763
2. Brome et iode :		
a. Brome		0.002486
Bromure d'argent correspondant		0.00584
b. Iode		0.0000285
Iodure d'argent correspondant		0.000053
3. Chlore :		
Chlorure, bromure et iodure d'argent ensemble		28.97763
A en retrancher :		
Bromure d'argent	0.00584	
Iodure d'argent	0.00005	0.00589
Reste chlorure d'argent		28.97174
c. Chlore correspondant		7.16264
4. Acide sulfurique		0.01796
5. Acide carbonique en totalité		5.32925
6. Acide silicique		0.02635
7. Protoxyde de fer		0.01438
8. Chaux et strontiane ensemble, à l'état de carbonates		2.15885
9. Magnésie en totalité		0.52129
10. Chaux et strontiane restées dissoutes après ébullition de l'eau, à l'état de carbonates		0.64633
(Toute la strontiane reste dissoute).		
11. Chaux précipitée par l'ébullition :		
Chaux totale et strontiane, à l'état de carbonates		2.15885
Chaux et strontiane restées disssoutes par l'ébullition, à l'état de carbonates		0.64633
La différence		1.51252
donne la quantité dechaux, précipitée par l'ébullition, évaluée en chaux		0.84701

12. Dosage de la chaux restée dissoute après l'ébullition :	
Somme de la chaux et de la strontiane restées dissoutes, à l'état de carbonates	0.64633
A retrancher la quantité de strontiane calculée en carbonate (V. 13)	0.01428
Différence	0.63205
Chaux correspondante	0.35395
13. Baryte, strontiane et protoxyde de manganèse :	
a. Baryte	0.00066
b. Strontiane	0.01002
c. Protoxyde de manganèse	0.00094
14. Acide phosphorique	0.00043
15. Lithine	0.00764
Chlorure de lithium correspondant	0.02163
16. Chlorure de sodium, + chlorure de potassium, + chlorure de lithium	10.22880
17. Potasse	0.18763
Chlorure de potassium correspondant	0.34627
18. Soude :	
Somme des chlorures de sodium, de potassium, de lithium	10.22880
A retrancher :	
Chlorure de potassium. . . . . 0.34627 Chlorure de lithium. 0.02163	0.36790
Chlorure de sodium	9.86090
Soude correspondante	5.22899
19. Oxyde d'ammonium	0.010655
20. Poids total des éléments fixes	13.18437
21. Poids spécifique : 1.01140 à 19°.	

Il n'y avait que des traces non appréciables des autres éléments : Oxyde de cæsium, de rubidium, alumine, protoxyde de nickel et de cobalt, oxydes de cuivre, d'antimoine, acides arsénique, borique, azotique, fluor, acides organiques volatils, matières organiques fixes, azote, carbures d'hydrogène gazeux et acide sulfhydrique.

Calcul.

a. Sulfate de baryte :	
Baryte trouvée (13)	0.00066
Acide sulfurique correspondant	0.00034
Sulfate de baryte	0.00100
b. Sulfate de strontiane :	
Strontiane trouvée (13)	0.01002
Acide sulfurique correspondant	0.00774
Sulfate de strontiane	0.01776

c. Sulfate de chaux :	
Acide sulfurique trouvé (4)	0.04796
Dont il faut retrancher :	
Combiné à la baryte . . . . . . 0.00034 ; Combiné à la strontiane 0.00774	0.00808
Différence	0.00988
Chaux équivalente	0.00692
Sulfate de chaux	0.01680
d. Bromure de magnésium :	
Brome trouvé	0.002486
Magnésium correspondant	0 000373
Bromure de magnésium	0.002859
e. Iodure de magnésium :	
Iode trouvé (2)	0.0000285
Magnésium correspondant	0.0000027
Iodure de magnésium	0.0000312
f. Chlorure de calcium :	
Chaux trouvée dans l'eau après l'ébullition (12)	0.35395
Dont combinée à l'acide sulfurique (c)	0.00692
Différence	0.34703
Calcium correspondant	0.24788
Chlore équivalent	0.43949
Chlorure de calcium	0.68737
g. Chlorure de potassium :	
Potasse trouvée (17)	0.21876
Potassium correspondant	0.18161
Chlore équivalent	0.16466
Chlorure de potassium	0.34627
h. Chlorure de lithium :	
Lithine trouvée (15)	0.00764
Lithium équivalent	0.00356
Chlore correspondant	0.01807
Chlorure de lithium	0.02163
i. Chlorhydrate d'ammoniaque :	
Oxyde d'ammonium trouvé (19)	0.01065
Ammonium correspondant	0.00837
Chlore équivalent	0.01452
Chlorhydrate d'ammoniaque	0.02189
k. Chlorure de sodium :	
Soude trouvée (18)	5.22899
Sodium correspondant	3.87957
Chlore équivalent	5.98133
Chlorure de sodium	9.86090

l. Chlorure de magnésium :

Chlore trouvé (3)		7.16264
dont combiné au		
Calcium	0.43949	
Potassium	0.16466	
Lithium	0.01807	
Ammonium	014520.	
Sodium	5.98133	6.61807
Différence		0.54457
Magnésium correspondant		0.18429
Chlorure de magnésium		0.72886

m. Phosphate de chaux :

Acide phosphorique trouvé (14)	0.00043
Chaux équivalente (3 équivalents)	0.00051
Phosphate basique de chaux	0.00094

n. Carbonate de chaux :

Chaux contenue dans le précipité formé pendant l'ébullition (11)	0.84701
dont combiné à l'acide phosphorique (*m*)	0.00051
Différence	0.84650
Acide carbonique correspondant	0.66511
Carbonate neutre de chaux	1.51161

o. Carbonate de magnésie :

Magnésie totale (9)		0.32129
Magnésium correspondant		0.19277
dont combiné au		
Brome (*d*)	0.000373	
Iode (*e*)	0.000003	
Chlore (*f*)	0.184290	0.18467
Différence		0.00810
Magnésie correspondante		0.01350
Acide carbonique équivalent		0.01485
Carbonate neutre de magnésie		0.02835

p. Carbonate de protoxyde de fer :

Protoxyde de fer trouvé (7)	0.01438
Acide carbonique correspondant	0.00879
Carbonate neutre de protoxyde de fer	0.02317

q. Carbonate de protoxyde de manganèse :

Protoxyde de manganèse trouvé (18)	0.00094
Acide carbonique correspondant	0.00058
Carbonate neutre de protoxyde de manganèse	0.00152

r. Silice :		
Silice trouvée (6)		0.02635
s. Acide carbonique libre :		
Acide carbonique total (5)		3.32927
dont combiné en sels neutres :		
à la chaux (*n*)	0.66511	0.68933
à la magnésie (o)	0.01485	
au protoxyde de fer	0.00879	
au protoxyde de manganèse	0.00058	
Différence		2.63992
A retrancher ce qui est uni aux carbonates neutres pour en faire des bicarbonates		0.63933
Acide carbonique libre		1.95059

Comparaison entre les éléments fixes trouvés directement et la somme des éléments différents :

Ces divers dosages ont, donc fourni pour 1000 grammes d'eau :

Sulfate de baryte	0.00100
— de strontiane	0.01776
— de chaux	0.01680
Bromure de magnésium	0.00286
Iodure de magnésium	0.00003
Chlorure de calcium	0.68737
— de potassium	0.34627
— de lithium	0.02163
— d'ammonium	0.02189
— de sodium	9.86090
— de magnésium	0.72886
Phosphate de chaux	0.00094
Carbonate de chaux	1.51161
— de magnésie	0.02835
Peroxyde de fer (1)	0.01598
Oxyde salin de manganèse (2)	0.00101
Acide silicique	0.02635
	13.28861
Le résidu de l'évaporation séché à 180° pèse	13.18438

On ne doit pas s'attendre à avoir identité entre les deux nombres, ainsi qu'il a été dit plus haut.

En général, on indique les parties constituantes sur 1000 parties d'eau en poids, et on range les substances qui s'y trouvent en deux catégories différentes :

1° Parties fixes : en quantités pondérables appréciables et en quantités non appréciables en poids,

1-2. Ces corps sont ici à l'état où on les a amenés dans le résidu desséché à 180°.

2° Parties volatiles : il faut avoir soin d'indiquer tous les éléments gazeux en centimètres cubes, en prenant pour base la température de la source.

Pour les carbonates, on les calcule généralement comme sels neutres et on regarde l'excès d'acide carbonique, partie comme à demi-combiné pour faire des bicarbonates, partie comme libre.

Quant aux principes d'après lesquels on combine les acides avec les bases pour en former des sels, on suppose que les acides et les bases s'unissent d'après leur affinité relative, c'est-à-dire les bases les plus fortes avec les acides les plus puissants, en tenant compte toutefois de la plus ou moins grande solubilité des sels, qui a, comme on sait, une influence sur le jeu d'affinité. Ainsi, si dans une eau bouillie on trouve de la chaux, de la potasse et de l'acide sulfurique, on supposera d'abord que l'acide sulfurique est uni à la chaux. Comme on le voit, il y a ici un peu d'arbitraire, et, avec les mêmes données directes de l'analyse, on pourra arriver à des résultats calculés différents. Aussi, comme cette question est indécise dans l'état actuel de la science, il faudra, dans une analyse d'eau minérale, donner les résultats directs et les méthodes suivies pour les obtenir.

DOSAGE DE l'EAU.

La détermination quantitative de l'eau présente, dans l'analyse, une grande importance. Cette détermination peut être opérée par différentes méthodes variant avec la nature des corps avec lesquels l'eau est combinée. Presque tous les corps pulvérulents, même lorsqu'ils sont insolubles dans l'eau, attirent l'humidité de l'air et augmentent ainsi de poids. Les substances insolubles dans l'eau et non humectables par l'eau, comme les résines, par exemple, sont les seules qui n'attirent pas l'humidité de l'air, même lorsqu'elles sont à l'état pulvérulent.

Le degré de température auquel les substances qui contiennent de l'eau doivent être exposées pour l'en chasser, dépend de la nature et des propriétés chimiques des autres parties constituantes de la substance. A une température élevée, il peut se dégager, non seulement de l'eau, mais d'autres substances volatiles ; quelquefois aussi, la matière, dans ce cas, peut absorber l'oxygène de l'air ; mais, souvent, les matières inorganiques peuvent être exposées à une température élevée et même calcinées, sans subir aucune autre modification que de perdre de l'eau.

Le dosage de l'eau se fait de deux manières : soit par la perte de poids de la substance, soit par la pesée directe de l'eau.

DOSAGE DE L'EAU PAR LA PERTE DE POIDS.

C'est le moyen le plus simple et le plus fréquemment employé. Suivant la constitution du corps soumis aux essais, on suit l'une des méthodes suivantes :

Dans les combinaisons salines qui ne se modifient pas par l'action de la chaleur. — Quand la substance peut être exposée à une température élevée sans subir de modification autre que la perte de son eau, il suffit d'en calciner un poids déterminé dans un creuset de platine et de peser, après refroidissement sur l'acide sulfurique : la différence entre les deux pesées donne la quantité d'eau éliminée.

L'eau de cristallisation d'un grand nombre de sels peut être déterminée de cette manière. Le creuset de platine dans lequel le sel a été pesé, est recouvert de son couvercle et chauffé très lentement d'abord, puis au rouge. Plus la quantité d'eau contenue dans le sel est considérable, plus on doit chauffer lentement afin d'éviter qu'il se produise une perte par soubresauts. Si la quantité d'eau est assez grande pour que le sel fonde à une température peu élevée, on chauffe d'abord au bain-marie ou au bain d'air, jusqu'à ce qu'il ait perdu la plus grande partie de son eau, et on porte le creuset graduellement au rouge.

Quelques sels, comme le borate neutre de soude et l'alun, fondent en une masse visqueuse à une température élevée et se boursouflent à tel point que la matière soulève quelquefois le couvercle du creuset, même quand ce dernier est très spacieux. Pour n'éprouver aucune perte, on doit maintenir, pendant le boursouflement de la masse, le couvercle solidement appliqué sur le creuset, au moyen d'une spatule de platine.

Souvent les sels contiennent de l'eau à différents états de combinaison; une partie de l'eau se volatilise à une température peu élevée, tandis qu'une autre se volatilise à une température plus élevée. On chauffe d'abord ces combinaisons au bain-marie ou au bain d'air à une température de 100 degrés; ou, dans quelques cas, à une température encore plus basse, puis successivement à 120, 130, 150, 200 degrés, et on les calcine enfin au-dessus d'une lampe à gaz.

Un petit nombre d'oxydes ont pour l'eau une si grande affinité qu'ils ne la perdent pas, même à une température très élevée; ils se volatilisent simultanément avec cette eau. Les hydrates d'oxydes alcalins, par exemple, sont dans ce cas. L'eau qui, dans ces hydrates, joue le rôle d'acide, ne peut être chassée qu'en combinant l'oxyde avec un acide. Les hydrates de baryte et de strontiane ne perdent leur eau qu'au rouge blanc. L'alumine doit être calcinée fortement avant d'être pesée. Quelques silicates retiennent encore de l'eau, même à une température très élevée.

Dans les combinaisons salines qui s'oxydent par l'action de la chaleur. — Plusieurs sels, même lorsqu'ils sont calcinés dans un creuset fermé, peuvent se modifier par l'action de la chaleur : les sels de protoxyde de fer, par exemple, absorbent de l'oxygène; d'autres sels basiques peuvent fixer l'acide carbonique.

On opère ici de la manière suivante : On souffle d'abord dans un tube de verre une boule, de manière à en faire un petit ballon. Ce tube doit être en verre peu fusible, afin qu'il ne se ramollisse pas par la première action de la chaleur. Après avoir pesé ce ballon, on y introduit la quantité de la substance hydratée sur laquelle on veut opérer et on détache du verre, au moyen des barbes d'une plume, toutes les parcelles de la substance qui peuvent y adhérer : par une nouvelle pesée du ballon, on obtient le poids de la matière que l'on emploie à l'expérience. On étire le col du petit ballon en pointe et on le recourbe de manière à former une petite cornue, puis on pèse de nouveau. La panse de la cornue est portée à la température voulue, jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de vapeur d'eau dans le col. Tout en maintenant la panse au rouge, on fait fondre rapidement la pointe effilée du col, en ayant soin de ne perdre aucune parcelle de verre. On laisse refroidir, on brise avec soin la pointe et la cornue est percée avec la pointe. Comme la combinaison a été refroidie à l'abri du contact de l'air, elle ne peut avoir attiré d'oxygène, ni d'acide carbonique. Comme la pointe de la cornue a été fondue pendant que la

panse était portée au rouge, l'air qui s'y trouve renfermé s'est dilaté, en sorte que, si l'on ne cassait pas la pointe, on trouverait une perte de poids et, par suite, une quantité d'eau plus grande que celle qui est réellement contenue dans la substance. Il est donc nécessaire de laisser la cornue se remplir d'air, ce qui, dans la plupart des cas, ne modifie pas la substance après son complet refroidissement.

Pour le cas qui nous occupe, l'eau peut être aussi dosée par pesée directe, ainsi qu'il sera dit plus loin.

La substance abandonne au rouge un ou plusieurs de ses éléments, par exemple : de l'acide carbonique, de l'acide sulfurique, du fluorure de silicium, etc., etc.

La première chose à faire, dans ce cas, c'est de s'assurer si l'eau ne pourrait pas être chassée à une température inférieure à celle à laquelle la substance commence à se décomposer. Le corps est alors chauffé au bain-marie, ou, si la température doit être plus élevée, au bain d'air ou d'huile, dont on règle la température à l'aide du thermomètre; on peut mélanger la substance, pour la rendre poreuse, avec du sable pur et parfaitement sec. Dans tous les cas, l'expérience ne doit être considérée comme terminée que lorsque les deux dernières pesées sont tout à fait concordantes.

Lorsque ce faible chauffage ne suffit pas, il faut s'assurer si on ne pourrait pas arriver au but en mélangeant au corps une substance qui s'unirait à l'élément volatil. Par exemple, avec du sulfate d'alumine, qui perd de l'acide sulfurique en même temps que son eau, on peut empêcher cette perte en y mélangeant six fois environ son poids d'oxyde de plomb finement pulvérisé et récemment calciné.

On dose l'eau dans l'iode du commerce en le broyant avec huit fois son poids de mercure et en desséchant la masse à 100°.

Pour doser l'eau dans les fluosilicates, on ajoute de la magnésie. Pour cela, on porte au rouge, dans un creuset de platine, de la magnésie calcinée (environ deux fois plus qu'il n'en faut pour décomposer le fluosilicate). On pèse et on ajoute de l'eau chaude, de façon à faire une bouillie épaisse : la composition fluosilicеuse est ajoutée à la masse magnésienne et le tout, desséché avec soin, est chauffé au rouge. La perte de poids donne l'eau contenue dans le fluosilicate, car les produits de la décomposition, savoir : le fluorure de magnésium, la silice et les oxydes métalliques, pèsent autant que le fluosilicate anhydre avec la magnésie ajoutée. Cette méthode ne nécessiterait une correction qu'autant que l'oxyde métallique éliminé, le protoxyde de fer, par exemple, absorberait l'oxygène de l'air pendant la calcination.

L'humidité est l'eau retenue mécaniquement en proportion variable. Dans la plupart des cas, elle se détermine par une dessiccation à l'étuve à 100°

DOSAGE DE L'HUMIDITÉ.

Un très grand nombre de sels ne contiennent pas d'eau de cristallisation, mais retiennent de l'eau mécaniquement interposée, lorsqu'ils ont cristallisé au sein d'une dissolution aqueuse. Si un sel de ce genre n'est pas décomposé par la calcination, on peut en séparer l'eau en le chauffant à une température assez élevée. Si, au contraire, il est décomposé, comme cela se présente pour les nitrates, on doit, après l'avoir pulvérisé, le chauffer seulement à 100° pour en chasser l'humidité. Les sels décrépitants, comme les nitrates alcalins, le chlorure de sodium, doivent être des-

séchés dans un creuset muni de son couvercle ; mais il est à noter que la décrépitation est bien moins violente quand on a eu soin de pulvériser finement la matière avant de la calciner.

La plupart des acides contiennent de l'eau, mais cette eau est ordinairenent retenue dans la combinaison avec une force telle, qu'elle ne peut pas être séparée par la chaleur, comme dans l'acide phosphorique ; ou alors l'acide lui-même serait volatilisé, comme l'acide sulfurique.

DOSAGE DE L'EAU DANS LES ACIDES.

Dans ces acides hydratés, l'eau tient la place d'une base et contient, dans la majeure partie des cas, la même quantité d'oxygène que la base avec laquelle l'acide peut former un sel neutre. Pour déterminer la quantité de l'eau, il faut donc mettre un poids déterminé de l'acide hydraté en contact avec un poids déterminé, et plus que suffisant pour saturer l'acide, d'une base qui forme avec l'acide un sel anhydre. La base se combine avec l'acide et l'eau devient libre. On pèse le sel anhydre, et, pour trouver la quantité d'eau contenue dans l'acide, il suffit de retrancher du poids de la base et de l'acide hydraté le poids du sel anhydre obtenu. La base employée de préférence dans cette méthode est l'oxyde de plomb récemment calciné. Cet acide est plus convenable que les oxydes terreux et les oxydes alcalins, parce qu'il n'attire pas aussi rapidement l'acide carbonique.

La combinaison de plomb peut être calcinée, si l'acide est fixe (acide phosphorique, acide arsénique) ; mais si l'acide est volatil, comme l'acide nitrique par exemple, il faut seulement chauffer le sel au bain d'air à 100°.

Si l'acide hydraté forme avec une base une combinaison neutre anhydre et insoluble dans l'eau, on le sépare de cette manière : de la quantité d'acide hydraté employé et d'acide anhydre trouvé, on déduit la proportion d'eau ; c'est le cas qui se présente pour l'acide sulfurique, que l'on peut précipiter et peser à l'état de sulfate de baryte.

Il n'est pas possible d'indiquer d'autres méthodes générales pour doser l'eau dans les différentes combinaisons. D'autres procédés, qu'il serait superflu de citer ici, doivent être employés selon les cas. Ainsi, la détermination de l'eau dans l'acide phosphoreux se fait en mélangeant la dissolution de cet acide avec de l'oxyde de plomb et en oxydant avec l'acide nitrique ; l'acide phosphoreux se transforme en acide phosphorique, qui s'unit à l'oxyde de plomb : par la calcination, l'acide nitrique disparaît et de la quantité d'acide phosphorique on déduit la quantité d'acide phosphoreux et, par suite, la proportion d'eau.

Des précautions spéciales doivent être prises lorsqu'on veut déterminer l'eau dans les substances organiques ou lorsqu'on veut séparer l'eau de ces substances ; mais ces détails trouvent naturellement leur place ailleurs.

DOSAGE DE L'EAU PAR PESÉE DIRECTE.

Cette méthode est employée ou comme contrôle, ou parce que l'eau de la sub-

stance ne peut être éliminée par les méthodes précédentes, sans faire subir à cette substance certaines modifications. La détermination de l'eau, dans ce procédé, se fait en chassant l'eau par la chaleur, de telle façon que les vapeurs soient condensées et qu'on puisse les recueillir, soit à l'état d'eau, soit en les absorbant à l'aide d'un corps hygroscopique. L'augmentation de poids de l'appareil donne ainsi la quantité d'eau. Le mode d'opérer suivant est un des plus commodes.

L'appareil se compose d'un gazomètre *B* plein d'air, d'un flacon *b* à moitié rempli d'acide sulfurique concentré; de deux tubes *c* et *ao* à chlorure de calcium bien desséché; enfin, d'un tube à boule *d* en verre peu fusible. Le chlorure de calcium doit être desséché au bain de sable à 200° environ.

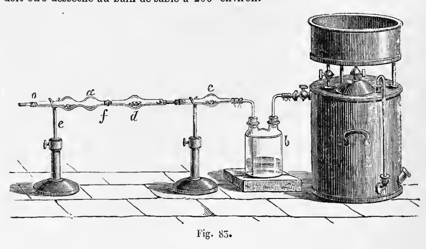


Fig. 83.

On pèse la substance, dans laquelle on veut connaître la proportion d'eau, dans le tube à boule *d* bien desséché; on réunit celui-ci, à l'aide de bouchons bien secs, avec le tube *c* et avec le tube *ao;* ces tubes contiennent tous deux du chlorure de calcium : le tube *ao* contient du chlorure de calcium dans la boule *o* seulement; l'eau se condensant en grande partie dans la première boule *a*, on peut, en suivant cette précaution, vérifier sa pureté, une fois l'expérience terminée. Le tube *oa* est pesé d'avance exactement.

On ouvre un peu le robinet du gazomètre, afin que l'air bien sec de *b* et de *c* passe lentement à travers *d*, puis le tube *d* est chauffé vers *f* au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à la température de l'ébullition de l'eau, en prenant toutes les précautions nécessaires pour ne pas brûler le bouchon; enfin, tout en maintenant la température en *f*, on chauffe au rouge faible la boule contenant la substance. Toute l'eau étant chassée, on laisse refroidir lentement, en continuant le courant d'air sec. On démonte l'appareil et on pèse le tube *ao :* l'augmentation de poids donne la quantité d'eau perdue par la substance.

Il est bien évident que ce dispositif peut être modifié de bien des manières. Les tubes à chlorure de calcium et le flacon à acide sulfurique peuvent être remplacés par des tubes en U remplis de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. De même, on peut substituer au gazomètre un aspirateur qui sera alors adapté en *o*.

Si la substance contenait un acide qui puisse être entraîné avec la vapeur d'eau, comme le sulfate acide de potasse, par exemple, il faudrait modifier la méthode précédente. Au lieu de déterminer le courant d'air avec un gazomètre ou un aspirateur pour faire passer l'eau dans le tube récipient, on entraîne la vapeur d'eau au moyen de l'acide carbonique fourni par du carbonate de plomb décomposé par la chaleur. Cette méthode peut être aussi employée dans d'autres cas, quand on n'a ni aspirateur, ni gazomètre à sa disposition.

La figure suivante représente la disposition de l'appareil; *ab* est un fourneau

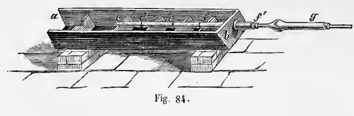


Fig. 84.

ordinaire à combustion; *cf'*, le tube fermé à un bout qu'il faut chauffer : de *c* en *d*, ce tube est rempli de carbonate de plomb qu'on a préalablement chauffé jusqu'à commencement de décomposition et qu'on a laissé refroidir dans un tube bien fermé; de *d* en *e* se trouve la substance intimement mélangée de carbonate de plomb, et de *e* en *f*, du carbonate de plomb pur : le tube à chlorure de calcium, pesé d'avance, est réuni en *f'* à l'aide d'un bouchon bien sec, puis on opère comme pour une analyse organique élémentaire, c'est-à-dire que l'on commence à chauffer en *f*, puis en *e*, en *d* et finalement en *e*. Pendant toute la durée de l'opération, il faut avoir soin de maintenir la partie *f'* à une température voisine de 100° : on y arrive aisément au moyen d'une lampe à alcool, en évitant toutefois une chaleur assez forte pour brûler le bouchon.

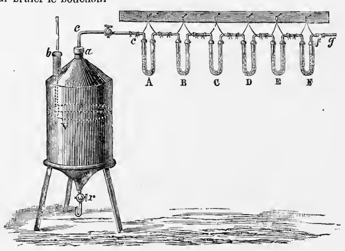


Fig. 85.

L'oxyde de plomb ne peut pas, dans tous les cas, arrêter la volatilisation d'un acide. Par exemple, on ne pourrait pas de cette façon déterminer la proportion

d'eau de l'acide borique cristallisé; mais on y parviendra en chauffant cet acide avec du carbonate de soude anhydre, dans un tube fermé par une pointe recourbée, recevant l'eau dans un tube à chlorure de calcium et faisant arriver dans ce tube les dernières traces de vapeur d'eau au moyen d'un aspirateur, après avoir cassé la pointe recourbée et réuni cette partie du tube à des dessiccateurs. Pour le dosage de l'eau dans l'air atmosphérique, on fait passer lentement un volume connu d'air dans une série de tubes en U renfermant de la pierre ponce imbibée que l'on pèse avant et après l'opération. Le volume de l'air est déterminé au moyen d'un aspirateur de capacité connue : on le remplit d'eau et on ouvre un robinet inférieur; l'eau, en s'écoulant, aspire un égal volume d'air, qui, par suite de la disposition de l'appareil, est forcé de passer dans les tubes en U contenant la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

Dr E. Bourgoin.

EAU OXYGÉNÉE

Par M. E. BOURGOIN

H.	1	. . . .	5.88
O^2.	16	. . . .	94.12
Éq. en poids.	=17	. . . .	100.00
Poids moléculaire. . .		. . . .	H^2O^4=34
Densité.		. . . .	1.452

HISTORIQUE.

Les premières notions relatives à l'*eau oxygénée* sont consignées dans un mémoire lu par Thénard à l'Académie des sciences le 27 juillet 1818. Ce mémoire est intitulé : *Observations sur les combinaisons nouvelles entre l'oxygène et divers acides.*

C'est en traitant le bioxyde de baryum par les acides que Thénard a cru d'abord avoir entre les mains de nouvelles combinaisons plus oxygénées que les acides actuellement connus. Voici comment il s'exprime :

« Lorsque l'on humecte le peroxyde de baryum préparé en saturant la baryte d'oxygène, il se délite, tombe en poussière et s'échauffe à peine. Si, dans cet état, on le délaie dans 7 à 8 fois son poids d'eau, et si l'on verse dessus peu à peu de l'acide nitrique faible, il s'y dissout facilement par l'agitation sans qu'il se dégage de gaz, de telle manière que la dissolution est neutre ou sans action sur le tournesol ou le curcuma. En ajoutant alors à cette même dissolution une quantité convenable d'acide sulfurique, il se produit un précipité abondant de sulfate de baryte, et la liqueur filtrée ou décantée n'est plus que de l'eau chargée d'*acide nitrique oxygéné.*

« Cet acide est liquide, incolore ; il rougit fortement le tournesol ; il ressemble, par presque toutes ses propriétés physiques, à l'acide nitrique, Soumis à l'action du feu, il ne tarde point à laisser dégager de l'oxygène..... Il s'unit très bien à la baryte, à la potasse, à la soude, à l'ammoniaque, et les neutralise ; mais je doute qu'on parvienne jamais à faire cristalliser les sels qui en résultent, car pour peu qu'on les chauffe, ils se décomposent en abandonnant leur oxygène[1] ».

Thénard reproduit des phénomènes analogues avec les acides arsénique, phosphorique, sulfurique, acétique.

1. *Annales de Physique et de Chimie*, t. VIII, p. 366, 1813.

Il examine ensuite l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum, dans l'espoir d'obtenir du chlore, de l'eau et du chlorure de baryum :

$$2HCl + BaO^2 = ClBa + H^2O^2 + Cl.$$

A sa grande surprise, après avoir précipité le baryte par l'acide sulfurique, il obtint un liquide dégageant à chaud de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène, et jouissant en outre de la curieuse propriété de donner lieu à une vive effervescence avec l'oxyde d'argent. Il considère ce liquide comme *un acide hydrochlorique oxygéné :*

$$HCl + BaO^2 = BaCl + HClO^2.$$

A priori, cette interprétation n'avait rien d'invraisemblable, car il aurait pu se former dans cette réation des corps analogues aux composés oxygénés du chlore :

$HCl + O^2 =$	acide	hypochloreux.
$HCl + O^4 =$	--	chloreux.
$HCl + O^6 =$	—	chlorique.
$HCl + O^8 =$	—	perchlorique.

Thénard, poussant plus loin l'étude de ces nouvelles solutions, reconnut que l'on peut augmenter leur concentration autrement qu'en opérant dans le vide. Avec la solution chlorhydrique, par exemple, en saturant de nouveau par le bioxyde de baryum et en précipitant exactement par l'acide sulfurique, il obtint un soluté renfermant tout l'oxygène des deux portions de bioxyde de baryum sur lesquelles l'opération avait été faite. Il observe que l'on peut répéter ainsi plusieurs fois la même opération. Que l'on verse maintenant, à basse température, de l'eau de baryte dans la solution chlorhydrique ainsi suroxygénée, il se précipitera du deutoxyde de baryum cristallisé; même résultat avec la chaux et la strontiane. En terminant son mémoire, Thénard exprime l'espoir de suroxyder la plupart des terres et même beaucoup d'oxydes métalliques.

Dans un second travail, publié la même année, Thénard s'aperçoit que l'eau seule peut s'oxygéner : que l'on verse, dit-il, de l'eau de baryte dans de l'acide sulfurique oxygéné, de manière à obtenir une liqueur qui ne renferme plus ni baryte, ni acide sulfurique, il en résultera un liquide aqueux très oxygéné ne donnant aucun résidu appréciable à l'évaporation et se désoxydant brusquement au contact de l'oxyde d'argent ou de l'oxyde puce de plomb. Ce liquide, concentré sous la machine pneumatique au point de contenir 40 fois son volume d'oxygène, est insipide, inodore, sans odeur; il se vaporise dans le vide sans se décomposer. La chaleur, le charbon, les peroxydes de manganèse, de cobalt et de plomb, les oxydes d'argent et de platine, le platine lui-même, l'or, l'argent, le palladium, l'osmium, le rhodium et l'iridium, à l'état très divisé, le décomposent à la manière de l'oxyde d'argent. Thénard note que dans ces décompositions le liquide s'échauffe d'une manière très sensible, alors que, dans les idées reçues, il devrait y avoir abaissement de températnre.

Ce qui préoccupe beaucoup l'auteur, c'est de savoir le point précis où peut s'arrêter le degré d'oxygénation de l'eau.

Ayant saturé de l'acide chlorhydrique par du peroxyde de baryum, réduit en

pâte molle avec de l'eau, puis précipité la baryte par de l'acide sulfurique, il reproduit une liqueur acide qu'il traite de nouveau par du peroxyde, puis par l'acide sulfurique ; en répétant 6 à 7 fois cette manipulation, il constate que le liquide renferme environ 30 fois son volume d'oxygène, et qu'il n'est pas encore saturé. Pour le charger davantage, il le traite par du sulfate d'argent, ajoute de l'acide chlorhydrique, puis de la baryte pour précipiter l'acide sulfurique, etc. Le liquide, privé de toute trace d'acide minéral, renferme tout l'oxygène primitivement fixé, ce qui prouve bien que l'eau seule se combine à l'oxygène. Toutefois, Thénard fait la remarque importante que l'eau très oxygénée est surtout stable en présence des acides, notamment les acides phosphorique, sulfurique, chlorhydrique, nitrique, oxalique, etc. En effet, que l'on chauffe, dit-il, l'eau oxygénée au point d'y dégager de l'oxygène, puis qu'on acidule alors avec l'un des acides précités, le dégagement gazeux cessera immédiatement. Il émet l'idée que cette circonstance est due à une sorte de combinaison entre l'acide et l'eau oxygénée, opinion qui a été produite plus récemment par Meissner.

L'eau oxygénée, depuis sa découverte, en raison sans doute de la singularité qu'elle présente dans ses réactions, a été étudiée par plusieurs chimistes, notamment par Schœnbein, Weltzien, Brodie, Houzeau, Carius, Schroder Van der Kolt. Dans ces dernières années, elle a été soumise à un examen approfondi par M. Berthelot.

ANALYSE.

L'analyse de l'eau oxygénée est facile, puisque la chaleur seule suffit pour en amener la destruction, c'est-à-dire la transformer en eau et en oxygène. Toutefois, il ne faut tenter cette expérience que sur de petites quantités, car la décomposition est si brusque avec ce corps pur que l'opération n'est pas sans danger.

Dans une première expérience, Thénard prit une petite ampoule tarée et terminée par deux pointes ouvertes ; il la remplit d'eau oxygénée par aspiration ; ayant fermé les deux pointes à la lampe, l'augmentation du poids lui donna le poids du liquide. Cette ampoule fut introduite dans un tube de verre rempli de mercure placé sur la cuve à mercure. En chauffant la partie supérieure du tube à l'aide de charbons mis sur une grille annulaire, il put déterminer le volume de l'oxygène dégagé.

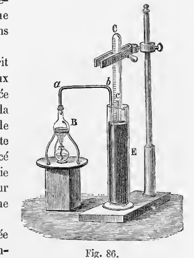


Fig. 86.

Dans une autre série d'essais, l'eau oxygénée fut introduite dans un tube gradué, comme l'indique la figure ci-contre. En ajoutant de l'eau ordinaire, puis un peu de bioxyde de manganèse, tout l'oxygène surajouté se dégage.

L'analyse peut se faire plus simplement en ajoutant à un poids connu d'eau

oxygénée de l'eau distillée; on chauffe le tout dans un petit ballon dont le bouchon est traversé par un tube recourbé qui vient se rendre sous une cloche graduée placée sur la cuve à mercure. On chauffe le ballon : l'augmentation du volume gazeux contenu dans l'appareil permet de déduire aisément le poids de l'oxygène dégagé.

On constate ainsi que l'eau oxygénée contient deux fois plus d'oxygène que l'eau ordinaire. C'est un bioxyde d'hydrogène ou peroxyde d'hydrogène qui répond à la formule HO^2 :

$$H = 1 = 0,88.$$
$$O^2 = 16 = 94,12.$$

100 parties d'eau oxygénée, en se décomposant, fournissent 47,05 d'oxygène et 52,95 d'eau. C'est le composé le plus riche en oxygène que l'on connaisse.

PRÉPARATION.

On prépare actuellement encore l'eau oxygénée par le procédé qui a servi à la découvrir, c'est-à-dire en traitant l'acide chlorhydrique par le bioxyde de baryum :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

On pulvérise très finement le bioxyde dans un mortier; on ajoute de l'eau, de manière à obtenir une liqueur claire que l'on verse peu à peu dans l'acide chlorhydrique, en agitant constamment le mélange avec une baguette de verre : le peroxyde se dissout, et on obtient de l'eau oxygénée mélangée à un grand excès d'eau.

Pour en augmenter la proportion, on verse dans le soluté un léger excès d'acide sulfurique, d'où résultent du sulfate de baryte et de l'acide chlorhydrique :

$$2BaCl + S^2H^2O^8 = S^2Ba^2O^8 + 2HCl.$$

On ajoute alors peu à peu une nouvelle quantité de bioxyde de baryum, ce qui donne naissance à une proportion d'eau oxygénée égale à la première.

En répétant cette opération une seconde, une troisième et même une quatrième fois, et en séparant par filtration le sulfate de baryte, on obtient un liquide de plus en plus chargé.

Ainsi préparée, l'eau oxygénée contient du chlorure de baryum. Pour l'en débarrasser, on précipite toute la baryte par l'acide sulfurique, ce qui régénère l'acide chlorhydrique; on ajoute alors du sulfate d'argent en quantité strictement nécessaire pour enlever tout l'acide chlorhydrique, ce qui fournit de l'acide sulfurique libre :

$$2HCl + S^2Ag^2O^8 = 2AgCl + S^2H^2O^8.$$

En précipitant maintenant l'acide sulfurique par l'eau de baryte, on a évidemment de l'eau oxygénée privée de toute trace d'acide.

Cette préparation, comme on le voit, est très simple en théorie, mais elle ne laisse pas que de présenter d'assez grandes difficultés dans la pratique, surtout lorsque l'on veut obtenir un produit concentré, ce qui tient évidemment à la facile décomposition du liquide sous les influences les plus légères, comme la présence de

quelques matières étrangères, les oxydes de manganèse par exemple. Or, il est difficile de se procurer du bioxyde de baryum parfaitement pur, celui du commerce renfermant non seulement de la silice et de l'alumine, mais encore des oxydes de fer et de manganèse; ces oxydes, par leur seule présence, décomposent l'eau oxygénée en proportion d'autant plus forte que la concentration elle-même est plus considérable. Il est donc indispensable de se servir d'un bioxyde aussi pur que possible ; il faut, en outre, suivre exactement le mode opératoire que Thénard formule de la manière suivante :

« On prend, d'une part, une certaine quantité d'eau, par exemple 2 décilitres, à laquelle on ajoute assez d'acide chlorhydrique pur et fumant pour dissoudre 15 grammes de bioxyde : la liqueur acide est versée dans un verre à pied, et le verre est entouré de glace, que l'on renouvelle à mesure qu'elle fond. D'autre part, on prend 12 grammes de deutoxyde, on les humecte à peine, et on les broie successivement dans un mortier d'agate ou de verre. A mesure qu'on les met en pâte fine, on les enlève avec un couteau de buis, et on les verse dans la liqueur : bientôt ils s'y dissolvent sans effervescence, surtout par l'agitation. Lorsque la dissolution est opérée, tout en remuant avec une baguette de verre, on y fait tomber de l'acide sulfurique pur et concentré, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès, ce que l'on recconnaît à ce que le sulfate de baryte se dépose tout à coup facilement en flocons. Alors, on dissout, comme la première fois, une nouvelle quantité de deutoxyde dans la liqueur, et de nouveau on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique.

« Cette opération étant terminée, on en fait une toute semblable, c'est-à-dire que l'on dissout du deutoxyde de baryum dans la liqueur, qu'on y ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte, etc., et que l'on ne filtre qu'après avoir fait deux dissolutions et deux précipitations. C'est sur ce nouveau filtre que l'on verse les eaux de lavage de l'opération précédente; après quoi l'on en obtient de nouvelles avec la matière du filtre égoutté.

« Cette seconde opération est suivie d'une troisième, celle-ci d'une quatrième, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la liqueur soit assez chargée d'oxygène. En employant la quantité d'acide chlorhydrique indiquée, on peut traiter environ 90 à 100 grammes de deutoxyde de baryum : il en résulte une liqueur chargée de 25 à 30 fois son volume d'oxygène, Si l'on voulait l'oxyder davantage, il faudrait y ajouter de l'acide chlorhydrique[1]. »

En acidifiant l'eau pour lui permettre de dissoudre immédiatement 30 grammes de bioxyde de baryum, et en maintenant d'ailleurs l'acidité pour que l'on puisse en dissoudre encore une vingtaine de grammes à la fin de l'opération, on obtient facilement une liqueur qui renferme jusqu'à 125 fois son volume d'oxygène; mais elle laisse alors dégager du gaz spontanément en quantité assez grande pour qu'il n'y ait pas avantage à continuer l'opération. Pour poursuivre la concentration, voici comment il convient d'opérer, d'après Thénard :

« Lorsque la liqueur est oxygénée au point que l'on désire, on la surtature de deutoxyde, en la tenant toujours dans la glace. Bientôt, il s'en sépare d'abondants flocons de silice et d'alumine, ordinairement colorés en jaune brun par un peu

1. *Annales de Phys. et Chimie*, t. XI. p. 209, 1818.

d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse. Le tout doit être promptement jeté sur une toile; on y enveloppe la matière et l'on finit par l'y comprimer fortement. Cette opération ne peut être bien faite qu'à deux : il faut l'exécuter promptement, car, encore bien qu'il n'y ait que peu d'oxyde de manganèse, il suffit pour produire un dégagement assez considérable d'oxygène.

« Comme dans la liqueur filtrée à travers la toile il serait possible qu'il restât encore un peu de silice, de fer, de manganèse, et qu'il est nécessaire de précipiter toutes ces matières, on reprend la liqueur et l'on y ajoute en l'agitant, toujours entourée de glace, de l'eau de baryte goutte à goutte; on filtre rapidement, s'il y a un nouveau dépôt..... La liqueur étant maintenue à zéro, on y verse peu à peu, en l'agitant, du sulfate d'argent pur. Ce sel est décomposé par l'acide chlorhydrique, et de cette décomposition résulte de l'eau, du chlorure d'argent qui se précipite, et de l'acide sulfurique qui remplace l'acide chlorhydrique. Lorsque la décomposition est complète, la liqueur, jusque-là trouble, devient limpide tout à coup. S'il faut qu'il n'y reste point d'acide chlorhydrique, il est nécessaire d'ailleurs qu'elle ne contienne point un excès de sulfate d'argent..... On précipite l'acide sulfurique par de la baryte éteinte, délitée et bien broyée, ajoutée en très petit excès pour achever de séparer des traces de fer, et surtout de manganèse, que la liqueur pourrait contenir. Bien entendu que la filtration devra être faite aussitôt après; l'excès de baryte sera ensuite précipité par quelques gouttes d'acide sulfurique faible, et l'on s'arrangera de manière que la liqueur contienne plutôt un peu d'acide qu'un peu de base : celle-ci tend à dégager l'oxygène, tandis que l'autre rend la combinaison plus stable[1]. »

La liqueur, aussi neutre que possible, doit alors être considérée comme de l'eau oxygénée étendue d'eau. On la concentre dans le vide, sous la machine pneumatique, en présence de l'acide sulfurique concentré. Au bout de deux jours, elle peut contenir jusqu'à 250 fois son volume d'oxygène.

Tant que la concentration n'est pas plus avancée, l'opération marche avec régularité; mais, vers la fin de la concentration, surtout si l'on n'a pas suivi rigoureusement les indications de Thénard, il se dégage parfois du liquide visqueux des bulles d'oxygène.

On reconnaît que l'opération est terminée lorsque le liquide donne 475 fois son volume de gaz, sous la pression normale et à la température de 14°; ou mieux 616 fois son volume à la température de zéro et sous la pression de 0,76.

Pour préparer l'eau oxygénée, Pelouze a proposé de remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide fluorhydrique, procédé qui repose sur l'insolubilité du fluorure de baryum. Il est évident que tout acide capable de former avec la baryte un sel insoluble pourra être utilisé; tels sont les acides phosphorique, hydro-fluosilicique, sulfurique, ou même l'acide carbonique. A la rigueur, on pourrait remplacer le bioxyde de baryum par d'autres peroxydes alcalins. Mais si l'on veut obtenir un produit pur et concentré, il faut toujours recourir au procédé qui vient d'être exposé précédemment.

L'eau oxygénée, qui n'était, il y a quelques années encore, qu'un objet de curiosité, est maintenant fabriquée en grand et employée comme liqueur décolorante.

1. *Loco cit.*, p. 213.

Elle s'obtient industriellement en faisant réagir l'acide chlorhydrique étendu sur le bioxyde de baryum ; celui-ci est délayé dans l'eau, et la réaction s'opère dans une cuve constamment refroidie par un courant d'eau froide : une partie du chlorure de baryum se dépose, tandis que la portion qui reste en solution est précipitée par l'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi un liquide contenant 10 à 12 fois son volume d'oxygène et renfermant de l'acide chlorhydrique libre qui ne nuit pas, en général, à l'emploi du produit et qui rend la conservation plus facile.

Cette industrie est par elle-même inoffensive, mais il n'en est pas tout à fait ainsi des opérations préliminaires qui servent à obtenir le bioxyde de baryum, lequel est ordinairement préparé par les industriels dans un but d'économie. A cet effet, on prend pour point de départ l'azotate de baryum obtenu en traitant le sulfure de baryum par l'acide azotique étendu. Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, se transforme en baryte caustique, avec dégagement de vapeurs nitreuses ; enfin, la baryte, chauffé au rouge sombre, dans un courant d'oxygène, ou plus simplement d'air atmosphérique, se change en bioxyde de baryum. C'est ce produit qui est directement traité par l'acide chlorhydrique.

PROPRIÉTÉS.

L'eau oxygénée est liquide, incolore, sans odeur. Sa densité est égale à 1,452 ; aussi, versée dans l'eau, traverse-t-elle ce liquide à la manière d'un sirop, bien qu'elle y soit soluble en toute proportion. Exposée à un froid de — 30°, elle ne se solidifie pas, et sa tension de vapeur est plus faible que celle de l'eau, double circonstance qui est mise à profit pour sa concentration.

Elle est soluble dans l'alcool, et même assez soluble dans l'éther; sa dissolution éthérée, qui est appauvrie par l'agitation avec l'eau, peut être distillée sans décomposition sensible. Elle est neutre, décolore beaucoup de matières organiques notamment les teintures de tournesol et de curcuma.

Elle attaque l'épiderme, le blanchit, et peut même le détruire complètement; appliquée sur la langue, elle la blanchit aussi, épaissit la salive, et produit une sensation métallique, désagréable, qui se rapproche de celle causée par l'émétique.

Sous l'influence de la chaleur seule, elle se dédouble complètement en eau et en oxygène, d'autant plus facilement qu'elle est plus concentrée. La décomposition commence au voisinage de 15°; mais lorsqu'on l'étend de 8 à 10 fois son volume d'eau, elle résiste jusqu'à la température de 50°; pure, il faut l'entourer de glace pour la conserver.

La présence des acides facilite sa décomposition, propriété qu'on utilise dans le blanchîment, tandis que les acides lui donnent de la stabilité. Bien plus, d'après Houzeau, on peut faire bouillir pendant quelques instants de l'eau oxygénée en solution acide très étendue sans qu'il se dégage tout d'abord d'oxygène ; enfin Schœnbein a observé qu'elle peut prendre naissance vers 100° au contact de l'eau acidulée et des amalgames de plomb, de zinc, etc.

Dans le vide, à basse température, elle peut être distillée, comme l'a remarqué Thénard. Mettant à profit cette propriété, Houzeau a pu la séparer des matières

fixes et de la plus grande partie de l'eau acidulée avec lesquelles elle était mêlée en opérant dans un récipient refroidi à — 20°.

Non seulement sous l'influence de la chaleur, mais en présence des corps les plus divers, surtout à l'état pulvérulent, l'eau oxygénée se décompose avec une remarquable facilité. Thénard a vu le premier que l'oxyde d'argent exerce une action des plus violentes; en effet, chaque goutte de liquide que l'on fait tomber sur de l'oxyde d'argent sec produit une véritable explosion; il se développe tant de chaleur que, dans l'obscurité, il y a en même temps dégagement de lumière très sensible. Beaucoup d'autres oxydes agissent aussi avec une grande énergie: les peroxydes de manganèse et de cobalt, les oxydes de plomb, de platine, de palladium, d'or, d'iridium, etc. Nombre de métaux très divisés agissent semblablement: l'argent, le platine, l'or, le rhodium, l'arsenic; par contre, le fer, l'étain, l'antimoine, le soufre, le tellure n'ont pas d'action sensible. Toutefois, d'après Weltzien, le fer pur et l'aluminium, après un contact prolongé, se transforment lentement en hydrates de sesquioxyde.

L'action de l'eau oxygénée sur les corps simples ou composés peut se rapporter à l'un des trois cas suivants:

1° *Le corps réagissant n'éprouve aucune altération.*

Tel est le cas du charbon pulvérulent, et des métaux très divisés, comme l'or, l'argent, le plomb, l'éponge de platine, le rhodium, le ruthénium, l'iridium; il en est de même du bioxyde de manganèse, du sesquioxyde de fer et du massicot.

La décomposition est rapide avec une solution concentrée; elle est lente, et sans élévation sensible de température, avec une dissolution très étendue, surtout acidulée avec un acide énergique. Il est nécessaire aussi de se servir de matières finement pulvérisées; avec les métaux en lames, par exemple, l'action décomposante est extrêmement lente.

M. Gernez explique l'action des corps pulvérulents par la présence de l'air qu'ils apportent avec eux au sein de la dissolution: l'effet est alors analogue à la décomposition qui se manifeste sous l'influence d'un gaz inerte, comme l'azote ou l'air atmosphérique; et la preuve que l'action est purement mécanique dans le cas actuel, c'est que les matières pulvérulentes, qui provoquent aisément la décomposition, peuvent prendre peu à peu cette propriété. Un fil de platine, par exemple, qui donne lieu à un dégagement d'oxygène quand il est aéré, devient inactif dès qu'il a été débarrassé de l'air adhérent par la chaleur; les poudres, privées d'air, même l'éponge de platine, restent sans action quand elles sont purgées d'air.

Lorsque l'on fait passer de l'eau oxygénée, même étendue, dans un tube rempli de mercure et qu'on amène ensuite au contact un peu de fibrine extraite du sang, l'oxygène commence à se dégager immédiatement et la décomposition est complète au bout de quelques minutes. Le tissu pulmonaire coupé en tranches minces, celui des reins ou de la rate, déterminent la réaction avec autant de facilité que la fibrine; la peau, les vaisseaux agissent aussi d'une façon manifeste; mais l'urée, l'albumine solide ou liquide, la gélatine, n'ont aucune action.

2° *Plusieurs corps fixent une partie de l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau oxygénée.*

Le potassium, le sodium, le magnésium, l'arsenic, le sélénium, le tungstène et le molybdène sont dans ce cas; avec les quatre derniers corps simples, il se forme même

des acides qui donnent de la stabilité à la liqueur et qui entravent la décomposition, ou même l'arrêtent complètement, si la dissolution est très étendue. D'après Schœnbein, le thallium fournit un mélange d'hydrate thalleux et d'hydrate thallique; les protoxydes alcalino-terreux, ainsi que les hydrates de protoxyde de fer, de cobalt, d'étain, de cuivre, passent aisément à l'état de peroxydes. Tandis que les sulfures d'argent et de mercure n'éprouvent aucune altération, ceux de plomb, de cuivre, de fer, d'antimoine, s'oxydent avec facilité et se transforment en sulfates correspondants. C'est en se basant sur cette propriété que Thanard a proposé de restaurer les vieux tableaux, plus ou moins noircis par le temps.

Les acides qui peuvent se suroxyder fixent volontiers de l'oxygène aux dépens de l'eau oxygénée; l'acide sulfureux, par exemple, est transformé en acide sulfurique; les acides sulfhydrique et iodhydrique se transforment en eau, avec dépôt de soufre, d'iode, etc.

3° *Le corps réagissant se décompose pour son propre compte.*

Plusieurs corps composés agissent d'une façon singulière: ils décomposent l'eau oxygénée en se désoxydant eux-mêmes plus ou moins complètement.

Tels sont les oxydes d'argent, de plomb, d'or, l'oxyde pur de plomb; le peroxyde de thallium est ramené à l'état de protoxyde. Avec l'acide permanganique ou le permanganate de potassium, le mélange se trouble, il se sépare de l'hydrate manganique et il se dégage de l'oxygène; en présence de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique, il se forme de l'acide manganeux et la solution se décolore complètement.

Avec l'oxyde d'argent, M. Berthelot a vu que le volume de l'oxygène dégagé est précisément égal à celui que peut fournir l'eau oxygénée, bien que la réduction de l'oxyde d'argent ne puisse être révoquée en doute; seulement, l'oxyde d'argent se transforme partiellement en sesquioxyde et en argent métallique :

$$3AgO = Ag^2O^3 + Ag.$$

Peut-être même se forme-t-il un trioxyde d'argent qui se dédouble aussitôt en eau, sesquioxyde hydraté et oxygène:

$$2AgO^3nH^2O^2 = Ag^2O^3nH^2O^2 + O^3.$$

L'argent métallique joue vraisemblablement aussi un rôle analogue: ce métal s'oxyde partiellement en remplissant le rôle d'un intermédiaire continu dans la décomposition de l'eau oxygénée.

L'action des sels a été étudiée par Thénard, Schœnbein, Weltzien, etc. Thénard, notamment, a reconnu que ceux qui sont saturés d'oxygène ou qui ne sont pas susceptibles de s'oxyder facilement, n'exercent, en général, aucune action sensible; mais ceux qui peuvent se suroxyder aisément, comme le sulfate de protoxyde de fer, donnent un sel au maximum. Weltzien a vu que l'azotate neutre d'argent est inactif, tandis que l'azotate d'argent ammoniacal donne un dépôt d'argent métallique; d'après le même savant, le sulfate de cuivre ammoniacal dégage de l'oxygène et fournit un précipité vert olive d'hydrate de peroxyde de cuivre.

Suivant Schœnbein, lorsque l'on agite de l'eau oxygénée avec de l'ozone, ou plus exactement avec de l'oxygène fortement ozoné, l'ozone disparaît, l'eau oxygénée se décompose et il se forme de l'oxygène ordinaire. Pour expliquer ce singulier phéno-

mène et quelques-uns de ceux qui précèdent, il admet que l'oxygène actif peut exister sous deux états, l'oxygène actif positif ou *ozone*, et l'oxygène actif négatif ou *antozone;* il suppose, en outre, que les *ozonides*, comme le peroxyde de manganèse, réagissent sur les *antozonides*, comme le peroxyde de baryum, en donnant naissance à de l'oxygène ordinaire ou inactif:

$$H^2O^4 + 2\underbrace{(O^2O)}_{\text{ozone}} = H^2O^2 + 4(OO)$$

$$H^2O^4 + 2AgO = H^2O^2 + 2(OO).$$

A l'appui de cette explication, Schœnbein cite le fait suivant : Lorsque l'on arrose avec de l'acide chlorhydrique étendu un mélange intime de 5 parties de peroxyde de baryum et de 2 parties de bioxyde de manganèse, il se dégage de l'oxygène parfaitement exempt de toute trace de chlore.

Pour que de telles hypothèses soient justifiées, il faut au moins qu'elles s'appliquent à tous les faits connus ; or, il y en a, et ils sont nombreux, qui échappent à ces théories spéculatives. Par exemple, lorsque l'eau oxygénée se décompose sous l'influence de l'éponge de platine ou du peroxyde de manganèse, on obtient de l'oxygène ordinaire ; or, si l'excès d'oxygène de l'eau oxygénée était à l'état d'oxygène positif, comme le veut Schœnbein, il devrait se dégager comme tel, puisque le platine ne peut lui fournir l'oxygène négatif dont il a besoin pour former de l'oxygène inactif.

Si l'on veut se rendre compte des singularités que le peroxyde d'hydrogène présente dans la plupart de ses réactions, il faut avoir égard aux considérations que je vais maintenant exposer.

Favre et Silbermann ont démontré les premiers que l'eau oxygénée, en se décomposant, dégage de la chaleur et qu'elle doit être par conséquent considérée comme un composé endothermique. A l'aide de leur thermomètre à mercure, ils ont trouvé le chiffre de 1,363 calories pour 1 gramme d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau oxygénée, soit pour chaque équivalent d'eau mis en liberté:

$$1{,}363 \times 8 = 10{,}9.$$

Récemment, par une méthode plus précise, M. Berthelot a trouvé que la chaleur absorbée par la combinaison de l'eau avec l'oxygène est égale à 10,74 unités de chaleur. Thomson, de son côté, a donné les chiffres de 11,30 et 11,50.

Or, dans la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent, par exemple, la réaction a lieu parce que le système peut dégager de la chaleur, en même temps qu'il se forme un autre composé, un sesquioxyde ou peut-être un trioxyde d'argent. A la vérité, de telles combinaisons suroxygénées sont peu stables, ce qui fait qu'on ne peut les observer qu'à de basses températures. D'après M. Berthelot, les deux cas suivants peuvent se présenter :

« Tantôt les deux décompositions corrélatives sont exothermiques, et par conséquent il en est de même de leur somme, ce qui arrive avec le permanganate de potassium et l'eau oxygénée; tantôt l'une des réactions est exothermique, l'autre endothermique, la somme demeurant nécessairement positive; c'est ce qui arrive avec l'oxyde d'argent, qui absorbe 3,5 calories pour se décomposer, tandis que

« l'eau oxygénée dégage au contraire 11 calories, c'est-à-dire une quantité de chaleur « supérieure à la précédente [1]. »

En d'autres termes, pour que l'action se manifeste, il est nécessaire que la somme thermique des deux réactions, tant primitive que communiquée, soit un dégagement de chaleur. Or, l'eau oxygénée est un corps explosif qui, par son mode de formation, remplit cette condition fondamentale dans une foule de circonstances. Ainsi s'expliquent ces décompositions qui ont tant exercé la sagacité des chimistes et qui ont donné lieu à tant de discussions.

Il y a plus : les déterminations de Favre et Silbermann permettent de se rendre compte du mécanisme qui préside à la formation de l'eau oxygénée. En effet, ce corps absorbant de la chaleur pour se former, sa synthèse rentre dans la loi générale des actions chimiques ordinaires, l'énergie consommée dans l'union de l'eau avec l'oxygène étant empruntée à celle qui résulte de la transformation de la baryte et de l'acide chlorhydrique en chlorure de baryum.

C'est en vertu d'un mécanisme analogue que le peroxyde d'hydrogène prend naissance, en petite quantité il est vrai, dans une foule de circonstances. Schœnbein a prouvé que les oxydations qui se produisent à basse température rentrent dans cette catégorie. Des bâtons de phosphore sont-ils abandonnés dans une atmosphère humide, il se forme de l'eau oxygénée en même temps que des acides phosphoreux et phosphorique. Lorsque le plomb, le zinc, le cadmium, amalgamés à la surface, s'oxydent au contact de l'air et de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on constate que la liqueur filtrée présente les réactions du peroxyde d'hydrogène. L'oxydation lente de l'éther ordinaire, celle des alcools méthylique, éthylique, amylique, présentent le même phénomène ; il en est de même des essences hydrocarbonées, comme l'essence de térébenthine, l'huile volatile de genièvre, le pétrole, etc., lorsqu'elles s'oxydent lentement à l'air. C'est ainsi qu'on obtient facilement des quantités appréciables d'eau oxygénée en agitant trois parties d'essence de térébenthine avec une partie d'alcool absolu dans un grand flacon rempli d'oxygène.

On a également signalé cette formation dans l'oxydation des matières organiques ternaires, par exemple avec l'acide pyrogallique au contact de l'air et des alcalis. Toujours d'après Schœnbein, les phénomènes de nutrition qui s'accomplissent au sein des êtres vivants déterminent la production incessante de faibles quantités d'eau oxygénée que l'on peut retrouver dans plusieurs liquides de l'économie, particulièrement dans l'urine.

D'après Faraday, elle prend également naissance dans l'électrolyse de l'acide sulfurique, ce qui explique pourquoi la quantité d'oxygène obtenue au pôle positif est légèrement inférieure à la moitié de l'hydrogène qui se dégage simultanément. Il peut se former, en outre, dans cette réaction, de l'ozone et même de l'acide persulfurique, d'après M. Berthelot, surtout dans les solutions concentrées. Mais ces trois corps ne prennent jamais naissance qu'en faible proportion, comme il convient à des réactions secondaires. D'après M. Berthelot :

1° L'ozone peut être changé en eau oxygénée par l'intermédiaire de l'éther : il se forme, avec ces corps anhydres, de l'éther ozoné qu'il suffit d'agiter avec de l'eau pour le changer en eau oxygénée.

1. *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 462, 1879.

2° Cette dernière peut être transformée en acide persulfurique à l'aide de l'acide sulfurique concentré, en évitant avec soin toute élévation de température;

3° L'acide persulfurique, à son tour, dégage peu à peu et à froid la totalité de son excès d'oxygène à l'état ordinaire.

Il y a donc perte d'énergies successives en passant de l'ozone à l'eau oxygénée, de celle-ci à l'acide persulfurique ; enfin, de ce dernier à l'oxygène ordinaire. En un mot, l'eau oxygénée renferme un excès de force vive qui se dépense peu à peu dans la formation de nouveaux composés, engendrés par suite de métamorphoses dont sont incapables les corps qui ne se forment pas avec absorption de chaleur. Par contre, l'eau oxygénée ne pouvant se former que lorsqu'une énergie étrangère peut être utilisée, ce corps ne s'engendrera qu'en petite quantité et accessoirement dans la plupart des réactions chimiques; et, sous l'influence de la chaleur, il se détruira complètement, sans pouvoir se reconstituer en partie par le refroidissement.

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'EAU OXYGÉNÉE

Les résultats précédemment exposés sur la formation de l'eau oxygénée, dans une foule d'oxydations où l'on était loin de soupçonner la présence de ce corps, n'ont pu être obtenus qu'à l'aide de méthodes d'investigation très sensibles. Ces procédés ont été surtout étudiés par Schœnbein, Weltzien et Houzeau.

En 1847, Barreswill fit la curieuse remarque qu'en mélangeant des dissolutions étendues de peroxyde d'hydrogène et d'acide chromique, il se développe une magnifique couleur bleue, due à la formation d'un acide nouveau, l'acide perchromique.

Pour mettre à profit cette réaction dans la recherche de l'eau oxygénée, on procède de la manière suivante : On ajoute à la liqueur d'essai le double de son volume d'éther, puis quelques gouttes d'acide chromique au $\frac{1}{100}$; on agite : l'éther se colore en bleu si le mélange renferme de l'eau oxygénée.

On a vu précédemment que le permanganate de potassium est réduit par l'eau oxygénée avec dégagement d'oxygène. Si, à de l'eau acidulée ne renfermant que $\frac{1}{50000}$ d'eau oxygénée, on ajoute du permanganate, de manière à colorer la liqueur en rose, la coloration ne tarde pas à disparaître. Malheureusement, on sait qu'une telle solution se décolore avec la plus grande facilité, sous l'influence d'une foule de corps; aussi ce mode d'essai ne peut fournir d'indications certaines. Schœnbein a proposé de teinter légèrement en bleu la solution avec de l'indigo, et d'ajouter quelques gouttes d'une dissolution étendue de sulfate ferreux : la décoloration a lieu en présence de $\frac{1}{50000}$ d'eau oxygénée.

Le peroxyde d'hydrogène bleuit immédiatement un mélange très étendu de ferricyanure de potassium et de sel ferrique. Schœnbein explique ici la formation du bleu de Prusse par la réduction du sel ferrique en sel ferreux. Comme le fait judicieusement remarquer Weltzien, s'il en était ainsi, ce n'est pas du bleu de Prusse qui prendrait naissance, mais du bleu de Turnbull; au surplus, les sels

ferriques ne sont pas réduits par le peroxyde d'hydrogène, ainsi que l'on peut s'en assurer directement par l'expérience. Il faut donc admettre que, dans cette réduction, c'est le ferricyanure qui est ramené à l'état de ferrocyanure, ce qui explique la formation du bleu de Prusse dans les conditions précitées.

Aux réactions précédentes il convient de substituer l'iodure de potassium. En présence de l'eau oxygénée ce sel est décomposé en donnant de l'iode que l'on peut mettre facilement en évidence, soit au moyen de l'amidon, soit à l'aide d'un dissolvant approprié, comme le chloroforme. A la vérité, l'action décomposante est très lente, sinon nulle, dans une liqueur neutre, mais elle est très rapide en présence d'un acide, de l'acide sulfurique, par exemple.

D'après Weltzien, dans une solution neutre, la réaction présente trois phases distinctes :

Dans la première, il se forme du peroxyde de potassium :

$$2KI + H^2O^4 = 2KO^2 + 2HI;$$

Dans la seconde, le peroxyde de potassium se dédouble en potasse caustique et en oxygène, sous l'influence de l'eau:

$$2KO^2 + H^2O^2 = 2KHO^2 + O^2;$$

Enfin, dans la troisième, l'acide iodhydrique est décomposé par l'oxygène, d'où résulte un dépôt d'acide :

$$2HI + O^2 = H^2O^2 + I^2.$$

Lorsque la solution est préalablement acidulée, la séparation de l'iode est rapide : on peut admettre que l'acide réagit sur l'iodure pour donner de l'acide iodhydrique, lequel est immédiatement attaqué par l'oxygène.

Cette réaction a été soigneusement étudiée par Houzeau, qui en a déduit un procédé rapide de dosage. Voici comment il convient d'opérer :

Le liquide à titrer étant versé dans une fiole à fond plat, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique, dont 5 centimètres cubes, par exemple, contiennent $6^{millig},125$ d'acide (SHO^4) répondant à $2^{millig},125$ d'eau oxygénée ; on additionne le tout d'un peu d'une solution d'iodure neutre de potassium à 3 pour 100. On chauffe alors vers 50 degrés, ce qui amène une coloration jaune ou rouge, suivant la proportion d'eau oxygénée, puis on porte à l'ébullition jusqu'à décoloration. On laisse refroidir et on dose l'acide sulfurique encore libre, à l'aide de la méthode si élégante qui a été employée par M. Boussingault pour déterminer l'ammoniaque dans les eaux.

Lorsque la quantité d'eau oxygénée est très petite, il faut prendre quelques précautions pour augmenter la sensibilité de l'iodure de potassium. Après avoir chauffé vers 50 degrés, si la teinte jaune n'est pas manifeste, on pourra agiter le liquide avec une ou deux gouttes de chloroforme pur, corps qui prend une coloration rose, pour peu que des traces d'iode aient été mises en liberté.

Si cet essai n'est pas concluant, il faut opérer la concentration du liquide, soit par évaporation, soit par distillation à basse température, soit par la congélation partielle, dernière méthode qu'il est préférable de mettre en pratique.

Dans la recherche de l'eau oxygénée par l'iodure de potassium, il ne faut pas oublier que ce sel est décomposé d'une manière analogue par d'autres corps.

notamment par les nitrites et les hypochlorites, qui déterminent immédiatement la séparation de l'iode, même à froid. Lorsque la couleur jaune n'apparaît qu'à chaud, c'est un indice certain que le phénomène est dû à l'eau oxygénée en solution très étendue. Voici, du reste, la marche qui est recommandée par M. Houzeau :

« Opérer sur un 1, 2, 3 ou 4 centimètres cubes de liqueur, qu'on acidule au moment de l'essai, dans le cas où elle serait neutre ou alcaline, par une quantité d'acide sulfurique ($5^{cc}(SHO^4) = 6^{millig},115$). L'addition d'une ou deux gouttes de la dissolution d'iodure de potassium neutre au dixième, ou d'un centimètre cube de la dissolution au centième, ne doit toujours avoir lieu qu'après avoir acidulé la liqueur.

« 1er *Essai.* Il y a coloration jaune ou rouge à froid : possibilité de la présence de l'eau oxygénée, des nitrites ou des sels analogues.

« 2e *Essai.* Recommencer alors l'opération ci-dessus, après avoir fait préalablement bouillir la liqueur pendant deux ou trois minutes, ajouter ensuite l'iouure : s'il y a encore coloration, indice de la présence du peroxyde d'hydrogène.

« 3e *Essai.* Il n'y a pas de coloration à froid, mais elle se manifeste à chaud : présence de l'eau oxygénée.

« 4e *Essai.* Il n'y a de coloration ni à froid, ni à chaud. Ajouter alors au mélange de la liqueur d'essai, avec l'acide et l'iodure, une grosse goutte de chloroforme et agiter le tout pendant cinq ou six minutes, à la température d'environ 50 degrés ; s'il y a une coloration rose, indice encore du peroxyde d'hydrogène[1]. »

Si ce dernier essai est négatif, il faut en conclure que la liqueur ne renferme pas d'eau oxygénée, du moins en quantité appréciable aux réactifs. C'est alors qu'il convient, si l'on veut pousser les recherches plus loin, de procéder à la concentration du liquide par la congélation partielle, de manière à le réduire au $\frac{1}{10}$ et même au $\frac{1}{100}$ de son volume primitif.

A l'aide des méthodes qui précèdent, M. Houzeau a pu démontrer que l'eau oxygénée n'est pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir au papier de tournesol mi-ioduré recommandé comme réactif de l'ozone. Il s'est également assuré que, contrairement aux assertions de Struve, elle ne se rencontre en quantité appréciable ni dans l'air, ni dans la rosée, ni dans la neige qui tombe sous nos climats.

USAGES.

Thénard a proposé l'emploi de l'eau oxygénée pour restaurer les anciens tableaux. On sait que, dans la peinture à l'huile, il entre des sels à base de plomb ; or, ces sels plombiques, sous l'influence des émanations sulfhydriques, se transforment en sulfure noir de plomb ; ce dernier corps, attaqué par l'oxygène, se transforme en sulfate de plomb.

Au moyen de l'eau oxygénée, Thénard a pu, en outre, obtenir plusieurs

1. *Annales de Phys. et Chimie*, t. XIII, p. 111, 1868.

peroxydes nouveaux, comme ceux de chaux et de strontium. Barreswill, à l'aide du même réactif, a entrevu l'acide perchromique. M. Berthelot regarde comme très probable l'existence du trioxyde d'argent, etc.

Quelques synthèses organiques ont été réalisées par ce moyen. C'est ainsi que, d'après Carius, le peroxyde d'hydrogène en solution très concentrée réagit facilement sur l'amylène, les deux corps se combinant molécule à molécule pour former l'amylglycol :

$$C^{10}H^{10} + H^2O^4 = C^{10}H^{12}O^4.$$

Actuellement, l'eau oxygénée sert dans l'industrie comme agent décolorant et la fabrication en grand tend à prendre une réelle importance.

C'est ainsi que la soie, qui résiste aux procédés de blanchîment ordinaires, se décolore complètement au contact de l'eau oxygénée, additionnée d'une faible quantité d'ammoniaque.

Dans les mêmes conditions, les plumes d'autruche, dites plombées, perdent leur coloration grise, et peuvent dès lors soutenir la concurrence avec les belles plumes blanches naturelles. Les cheveux blancs, qui sont si rares et dont le prix a toujours été si élevé, se préparent maintenant avec des cheveux colorés ; à l'aide de ces derniers, convenablement traités, on peut même obtenir toutes les nuances intermédiaires. Seulement, il faut opérer avec des dissolutions étendues, ne renfermant pas plus de 10 à 12 fois leur volume d'oxygène. Avec des solutés concentrés, l'action de l'oxygène est si profonde que la matière organique elle-même est attaquée, indépendamment de son principe colorant. Kolb a vu que le fil de lin, après cinq heures d'action, est attaqué par une solution concentrée au point de perdre toute consistance, tandis que le blanchîment est parfait avec une dissolution étendue, sans que la résistance du fil soit sensiblement diminuée.

BIBLIOGRAPHIE.

Barreswill. — Sur un nouveau composé oxygéné du chrome (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. XX, p. 364, 1847).

Boussingault. — Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide et au rouge sombre (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. XIX, p. 464, 1880).

Berthelot. — Recherches sur l'eau oxygénée (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. XXI, p. 146, 1880).

— Sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis et sur les dérivés de bioxyde de baryum (même recueil, p. 153).

— Sur les hydrates de bioxyde de baryum (même recueil, p. 157).

— Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent et sur l'argent métallique (même recueil, p. 164).

— Sur le trioxyde d'argent (id., p. 172).

— Observations sur la décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée (id., p. 176).

— Nouvelles études sur l'acide persulfurique (id., p. 181).

Brodie. — Note sur l'oxydation et la désoxydation du peroxyde d'hydrogène (*Ann. Phys. et Chimie*, t. LXV, p. 505, 1850).

— Sur le peroxyde d'hydrogène (même recueil, t. II, p. 461. 1864).

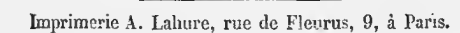
Carius. — Synthèse de l'amylglycol par l'eau oxygénée et l'amylène (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. I. p. 492, 1864).

Favre et Silbermann. — Décomposition de l'eau oxygénée (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. XXXVI, p. 22, 1852).

Gernez. — Sur l'eau oxygénée (*Comptes rendus*, t. 63, p. 886, 1865).
Houzeau. — Méthode pour doser et rechercher de petites quantités d'eau oxygénée (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. XIV, p. 111, 1868).
— Sur l'eau oxygénée comme n'étant pas la cause des altérations que l'air fait subir au papier de tournesol mi-ioduré, employé comme réactif de l'ozone (même recueil, t. XIV, p. 305, 1868).
— Sur l'absence de l'eau oxygénée dans la neige tombée à Rouen (même recueil, t. XXII, p. 366, 1871).
Kolb. — Recherche sur le blanchiment des tissus (*Soc. chimique de Paris*, t. XI, p. 436, 1869).
Liebig et Wohler. — Préparation facile du peroxyde de baryum (*Ann. Phys. et Chimie*, t. XLIX, p. 30, 1832).
Meidinger. — Sur les mesures voltamétriques (*Ann. der Chemie und Phys.*, t. LXXXVIII p. 57, 1853).
Schœnbein. — Sur la combustion lente du phosphore (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. LVIII, p. 479, 1860).
— Sur la polarisation chimique de l'oxygène pendant l'électrolyse (même recueil, p. 484).
— Sur la décomposition catalytique de l'eau oxygénée (*id.*, p. 484).
— Sur les réactifs les plus sensibles de l'eau oxygénée (*Ann. de Phys. et Chimie*. t. LIX, p. 102, 1860).
— Action du platine, du ruthénium et de l'iridium sur le peroxyde d'hydrogène (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. VIII, p. 103, 1866).
— Action sur la cyanine (t. VII, *id.*, p. 462, 1868).
Schrœder van der Kolt. — Energie mécanique de l'eau oxygénée (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. IV, p. 195).
Thénard. — Observations sur de nouvelles combinaisons entre l'oxygène et divers acides et oxydes (*Ann. de Phys. et Chimie*, t. VIII, p. 306; t. IX, p. 55 et 94, 1818).
— Observations sur l'influence de l'eau dans la formation des acides oxygénés (même recueil, t. IX, p. 314).
— Sur l'eau oxygénée (t. IX, p. 441; t. X, p. 114 et 335; t. XI, p. 85).
— Sur la préparation de l'eau oxygénée (même recueil, t. XI, p. 208).
Weltzien. — Sur la polarisation de l'oxygène : ozonides et antozonides (*Annales de Phys. et Chimie*, t. 59, p. 105, 1860).
— Sur le peroxyde d'hydrogène et l'ozone (*Bulletin de la Société chimique de Paris*. t. V, p. 261 1866).

Dr E. Bourgoin,

FIN.



Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

TOME II

MÉTALLOÏDES

1re Section. — (2e *fascicule*

2611. — PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE
Rue de Fleurus, 9

ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

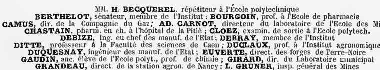
M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE


MM. **H. BECQUEREL**, répétiteur à l'École polytechnique
BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut : **BOURGOIN**, prof. à l'École de pharmacie
CAMUS, dir. de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur du laboratoire de l'École des Mines
CHASTAIN, pharm. en ch. à l'hôpital de la Pitié ; **CLOEZ**, examin. de sortie à l'École polytech.
DEBIZE, ing. en chef des manuf. de l'État ; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen ; **DUCLAUX**, prof. à l'Institut agronomique
DUQUESNAY, ingénieur des manuf. de l'État ; **EUVERTE**, direct. des forges de Terre-Noire
GAUDIN, anc. élève de l'École polyt., prof. de chimie ; **GIRARD**, dir. du Laboratoire municipal
GRANDEAU, direct. de la station agron. de Nancy ; **L. GRUNER**, insp. général des Mines
HENRIVAUX, sous-directeur de la manuf. des glaces de Saint-Gobain ; **JOANNIS**, doct. ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne ; **JUNGFLEISCH**, prof. à l'École de pharm.
KOLB, administrateur de la soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chauss., répétit. à l'Éc. polytech ; **LODIN**, ing. des Mines
MALLARD, prof. à l'École des Mines ; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
MATHEY, direct. des houillères de Blanzy ; **MOUTIER**, répétiteur à l'École polytech.
NIVOIT, prof. à l'École des ponts et chaussées; **OGIER**, doct. ès sciences
PABST, sous-direct. du Laboratoire municipal ; **PRUNIER**, pharm. en chef à l'hôpital du Midi
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy ; **SCHLŒSING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État ; **TERREIL**, aide-naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur ; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIOLLE**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon,
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres, et **VILLIERS**, chef des trav. pratiques à l'École de pharmacie

TOME II. — MÉTALLOÏDES

1re SECTION. — (2e *fascicule*)

Par MM. GAUDIN, URBAIN, A. JOLY

Composés oxygénés de l'azote — Ammoniaque — Chlore — Brome — Iode — Fluor

---

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRIE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1885

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

Par M. E. GAUDIN
Ancien élève de l'École polytechnique

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

L'azote, en se combinant avec l'oxygène, forme une série de combinaisons, dans lesquelles la loi de Dalton sur les proportions multiples, et celle de Gay-Lussac sur les volumes, ont trouvé une confirmation remarquable.

En prenant une quantité d'azote invariable, soit 14 parties, on trouve que les quantités pondérables d'oxygène, qui se combinent avec 14 d'azote, sont représentées par les nombres 8, 16, 24, 32 et 40. De là, les formules suivantes :

		Azote Oxygène
Protoxyde d'azote......	AzO	$= 14 + 8$
Bioxyde d'azote........	AzO^2	$= 14 + 16$
Acide azoteux..........	AzO^3	$= 14 + 24$
Acide hypoazotique......	AzO^4	$= 14 + 32$
Acide azotique anhydre...	AzO^5	$= 14 + 40$

En comparant les volumes d'azote et d'oxygène qui s'unissent, pour former les composés précédents, avec le volume de la combinaison produite, on reconnaît que ces volumes sont entre eux dans des rapports très simples.

En effet, le protoxyde d'azote est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène, condensés en 2 volumes. Le bioxyde d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène, unis sans condensation, et l'acide hypoazotique est représenté par 2 volumes d'azote combinés à 4 volumes d'oxygène, formant 4 volumes d'acide.

On a ainsi :

2 vol. d'azote + 1 vol. d'oxygène = 2 vol. de protoxyde d'azote;
2 — + 2 — = 4 vol. de bioxyde d'azote;
2 — + 4 — = 4 vol. d'acide hypoazotique.

Gay-Lussac a constaté que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène; le mode de condensation de ce composé n'est pas encore

connu. L'acide azotique contient 2 volumes d'azote et 5 volumes d'oxygène; on ne connaît pas non plus le mode de condensation de ce corps.

Aux composés oxygénés de l'azote, énoncés précédemment, il faut ajouter l'acide perazotique AzO^6, dont l'existence a été signalée dans ces derniers temps.

Tous les oxydes de l'azote ne donnent pas naissance à des sels, on ne connaît comme acides que : l'acide hypoazoteux, AzO,HO, dont l'anhydride est le protoxyde d'azote, AzO, l'acide azoteux, AzO^3,HO (l'existence de ce composé est hypothétique), et l'acide azotique, AzO^5,HO.

La synthèse des composés oxygénés de l'azote ne peut se faire directement en plaçant les éléments composants azote et oxygène en présence ; elle exige toujours le concours d'une énergie étrangère, celle de l'étincelle électrique ou d'une action chimique simultanée. Ce fait provient de ce que la formation de ces composés, à partir de leurs éléments gazeux, absorbe de la chaleur. Le tableau suivant, dû à M. Berthelot, donne la chaleur de combinaison de ces différents corps.

Noms.	Composants.	Composés.	Poids équivalent.	Chaleur dégagée à l'état gazeux évaluée en calories.
Protoxyde d'azote gazeux....	Az + O	AzO	22	— 9,158
Bioxyde d'azote gazeux.....	$Az + O^2$	AzO^2	30	—43,3
Acide azoteux gazeux.......	$Az + O^3$	AzO^3	38	—24,3
Acide hypoazotique gazeux..	$Az + O^4$	AzO^4	46	—22,3
Acide azotique anhydre gazeux..................	$Az + O^5$	AzO^5	54	—21,8

L'inspection de ce tableau montre que la formation progressive des composés oxygénés de l'azote suit une marche singulière : elle absorbe d'abord une quantité de chaleur qui va en croissant pour les deux premiers termes, puis cette quantité de chaleur diminue progressivement d'un terme à l'autre. Le composé le plus stable, l'acide hypoazotique, ne correspond ni au maximum ni au minimum de la chaleur absorbée; il est de plus à remarquer qu'il n'existe aucune relation numérique simple entre les quantités de chaleur mises en jeu (M. Berthelot).

Dans le tableau précédent, les données relatives au protoxyde d'azote sont dues aux expériences de MM. Favre, Silbermann et Thomsen.

PROTOXYDE D'AZOTE.

AzO.

Az........	14	63,67	2 vol.
O.........	8	36,33	1
	22	100 Éq. en vol.	2 vol.

Densité par rapport à l'hydrogène... 22,06
Densité par rapport à l'air.......... 1,5269
Poids de 1 litre de protoxyde d'azote. 1,98

HISTORIQUE.

Le protoxyde d'azote, découvert en 1776 par Priestley, a été étudié successivement par Berthollet en 1795 et par Humphry Davy en 1800.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le protoxyde d'azote est, à la température ordinaire, un gaz incolore, inodore et d'une saveur légèrement sucrée ; il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais il ne forme pas de combinaison stable avec ces corps. Le tableau suivant donne, d'après Bunsen, les coefficients de solubilité de ce gaz à diverses températures.

Températures	Eau	Alcool
0°	1,3052	4,1780
1°	1,2065	4,1088
2°	1,2712	4,0409
3°	1,1752	3,9741
4°	1,1346	3,9085
5°	1,0954	3,8442
6°	1,0575	3,7811
7°	1,0210	3,7192
8°	0,9858	3,6585
9°	0,9520	3,5990
10°	0,9196	3,5408
11°	0,8885	3,4838
12°	0,8588	3,4279
13°	0,8304	3,3734
14°	0,8034	3,3200
15°	0,7778	3,2678
16°	0,7535	3,2169
17°	0,7306	3,1672

Températures	Eau	Alcool
18°	0,7090	3,1187
19°	0,6388	3,0714
20°	0,6700	3,0253
21°	0,6525	2,9805
22°	0,6364	2,9368
23°	0,6216	2,8944
24°	0,6082	2,8552

On a proposé d'employer en médecine le protoxyde d'azote en solution dans l'eau pour combattre les affections goutteuses et rhumatismales; cette eau gazeuse, appelée eau oxyazotique, est préparée par un procédé analogue à celui dont on se sert pour la fabrication de l'eau de Seltz artificielle, mais son usage ne semble pas s'être répandu.

Liquéfaction. — Le protoxyde d'azote se liquéfie et même se solidifie par la compression, accompagnée d'un abaissement de température. Ce résultat a été obtenu, pour la première fois, par Faraday en 1823; il chauffait, pour cela, de l'azotate d'ammoniaque dans la branche AC d'un tube en U à parois très résistantes. Le protoxyde d'azote se dégageait et se liquéfiait ensuite, par sa propre pression, dans l'autre branche BC, qui était entourée d'un mélange réfrigérant.

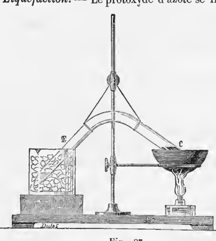


Fig. 87.

Natterer obtint plus tard de plus grandes quantités de protoxyde d'azote liquéfié et même solidifié, en comprimant le gaz dans le réservoir d'un fusil à vent. Ce même procédé lui a permis d'obtenir la liquéfaction de l'acide carbonique et de plusieurs autres gaz.

M. Bianchi a construit, d'après les indications de M. Dumas, un appareil qui permet d'effectuer, sur une plus grande échelle, la liquéfaction du protoxyde d'azote.

Le gaz arrive par la tubulure i' dans le corps de pompe, qui est un cylindre parfaitement régulier en fer de canon de fusil. Un piston p, formé d'un cuir embouti, se meut dans le corps de pompe; il est porté par une tige rodée d'acier qui passe dans une boîte à cuir. Cette tige reçoit un mouvement rectiligne alternatif par l'intermédiaire d'un excentrique et d'un volant à manivelle.

La partie supérieure du corps de pompe porte une soupape à ressort Z qui s'ouvre de l'extérieur à l'intérieur du corps de pompe R. Ce réservoir a une capacité de 700 centimètres cubes, est en fer forgé et peut résister à une pression de 600 à 700 atmosphères. Un fort pas de vis le réunit au corps de pompe. Comme le fer peut colorer certains gaz liquéfiés, et notamment le protoxyde d'azote, le réservoir est revêtu intérieurement d'une enveloppe de cuivre. Quand on veut donner issue au

gaz liquéfié, il suffit de desserrer la vis qui ferme par sa pointe conique l'extrémité supérieure du réservoir R. Le liquide s'échappe par la tubulure latérale *t*.

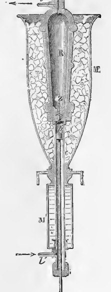
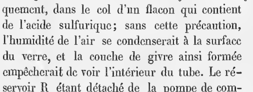


Fig. 88.

Quand on emploie cet appareil pour liquéfier le protoxyde d'azote, le piston *p* ne peut être enduit d'un corps gras qui s'enflammerait au contact du gaz comprimé; le cuir est humecté avec de l'eau. On facilite l'opération en entourant de glace ou même d'un mélange réfrigérant M le réservoir R; il faut de plus refroidir le corps de pompe, que le mouvement rapide du piston échauffe considérablement, en faisant circuler de l'eau froide dans le manchon M' qui l'entoure.

Pour liquéfier le protoxyde d'azote au moyen de cet appareil, on procède de la manière ordinaire en décomposant l'azotate d'ammoniaque par la chaleur. Il faut avoir soin de dessécher le protoxyde d'azote en le faisant passer dans des tubes en U remplis de ponce sulfurique ou de chlorure de calcium; sans cette précaution, l'eau entraînée par le gaz pourrait se congeler dans le réservoir et arrêter le jeu de la soupape. Des sacs imperméables, faits de tissu de caoutchouc, sont d'un usage commode pour renfermer le gaz destiné à des expériences de ce genre.

Le gaz liquéfié est reçu dans des tubes minces de trois à quatre centimètres de diamètre et de dix à quinze centimètres de long. Chacun de ces tubes est ajusté, au moyen d'un bouchon fermant hermétiquement, dans le col d'un flacon qui contient de l'acide sulfurique; sans cette précaution, l'humidité de l'air se condenserait à la surface du verre, et la couche de givre ainsi formée empêcherait de voir l'intérieur du tube. Le réservoir R étant détaché de la pompe de compression, on l'incline en faisant pénétrer dans l'intérieur du tube la tubulure *t*.



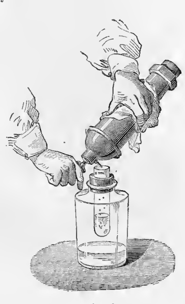


Fig. 89.

La vis qui ferme ce réservoir étant desserrée, le liquide s'échappe et une portion se solidifie par le froid produit par la détente, mais bientôt il se rassemble, au fond du tube, du protoxyde d'azote liquide.

La pompe précédente exige une assez grande dépense de force motrice et son effet utile est réduit par l'espace nuisible qui existe entre le piston et le fond du cylindre; de plus, le fonctionnement des soupapes n'est pas très régulier et cause des dérangements dans la marche de l'appareil.

M. Cailletet a donné récemment la description d'une nouvelle pompe qui lui permet d'obtenir facilement de grandes quanti-

tés de protoxyde d'azote, d'éthylène et d'acide carbonique liquides. Cet appareil très-ingénieux peut servir soit comme machine pneumatique, soit comme pompe de compression; il présente sur les anciennes pompes l'immense avantage de supprimer complètement tout espace nuisible, car le piston plongeur est recouvert d'une colonne de mercure qui ne laisse en se déplaçant aucun vide dans le cylindre qui constitue le corps de pompe.

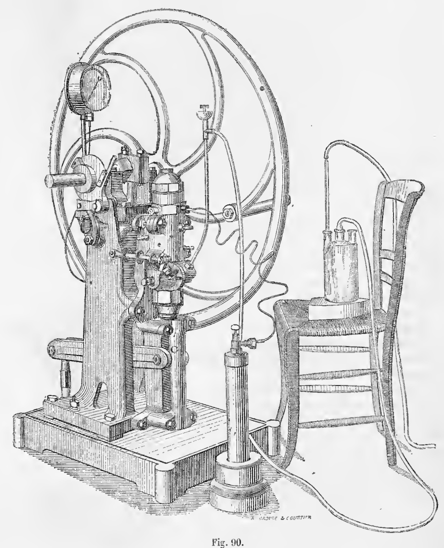


Fig. 90.

Un volant en fonte, muni d'une manivelle, met en mouvement un arbre horizontal qui porte une bielle (cachée dans la figure par le bâti de l'appareil). Cette bielle

transmet le mouvement à un balancier doublement articulé. L'extrémité du balancier décrit une droite, c'est à cette extrémité qu'est fixée la tige d'un piston plongeur. Les cuirs emboutis *a* et *b*, ainsi que le mercure qui recouvre le piston et le corps de pompe, s'opposent absolument à la sortie des gaz comprimés et à la rentrée de l'air extérieur, pendant l'aspiration de la pompe.

Les gaz, amenés par un caoutchouc à l'orifice du tube d'aspiration O, arrivent au robinet R, qui s'ouvre et se ferme alternativement par le jeu de l'appareil. Ce robinet R est contenu dans un petit récipient en fonte qu'on remplit de glycérine afin d'être assuré qu'il n'y a pas entrée de l'air au moment de l'aspiration.

Pour comprendre le jeu de l'appareil, supposons le piston au bas de sa course; le gaz arrive à ce moment par la tubulure O, le robinet R étant ouvert. Quand le piston s'élève, le gaz est comprimé par la couche de mercure qui recouvre le piston; le volume du gaz diminuant, sa tension augmente et, quand cette tension est devenue suffisante, le gaz comprimé soulève la soupape en ébonite S et, passant par le tube TT auquel est soudé un tube de cuivre flexible, vient s'accumuler dans le récipient qui doit le contenir. Un second tube, semblable au tube TT, fait communiquer l'appareil avec un manomètre métallique qui donne une mesure approchée de la pression du gaz comprimé.

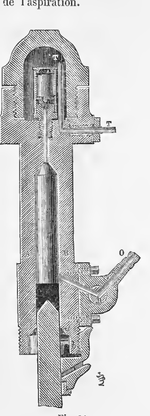


Fig 91.

Le graissage des pièces en mouvement au contact du mercure ne peut se faire avec des graisses ou des huiles qui forment une masse presque solide en s'unissant au mercure. Cette difficulté a été résolue en employant de la glycérine ou mieux encore de la vaseline, produit de la distillation des pétroles.

Quand on veut emmagasiner de grands volumes de gaz, on ne peut plus se servir de bouteilles en fer; M. Cailletet emploie un récipient, formé de tubes métalliques disposés en faisceaux; ces tubes communiquent entre eux et contiennent environ quatre litres. Grâce à cette disposition, on peut recueillir et conserver sans danger des gaz comprimés à plusieurs centaines d'atmosphères.

Il nous reste à indiquer plusieurs perfectionnements indiqués par M. Cailletet pour recueillir le protoxyde d'azote qui a été liquéfié dans la bouteille d'acier. Dans les anciens appareils, le gaz était condensé dans une bouteille de fer à laquelle on adaptait un tube de sortie capillaire. Quand on ouvrait la bouteille pour recueillir le liquide dans un tube de verre placé dans un second tube de verre plus large et renfermant des matières desséchantes, les gouttelettes liquides étaient emportées et dispersées de telle sorte qu'on ne recueillait qu'une très faible quantité du liquide projeté.

Pour diminuer cette perte, M. Cailletet a d'abord essayé de se servir d'un tube en

cuivre épais dans lequel était placé une sorte d'éprouvette en verre mince (cette éprouvette n'est pas représentée dans la figure). On évitait le contact du verre avec le métal en interposant du papier entre l'éprouvette et le cylindre de cuivre. Un ajutage AB en cuivre permettait de mettre ce tube en communication avec la bouteille renfermant le protoxyde d'azote liquéfié; cette communication était obtenue au moyen d'un tube capillaire *aa* qui se vissait sur l'orifice de la bouteille. Les parties aplaties *bb* servaient à placer la clef de serrage.

On refroidissait cet appareil après l'avoir mis en communication avec la bouteille qui contenait le protoxyde d'azote liquéfié; le liquide distillait et venait alors s'ac-

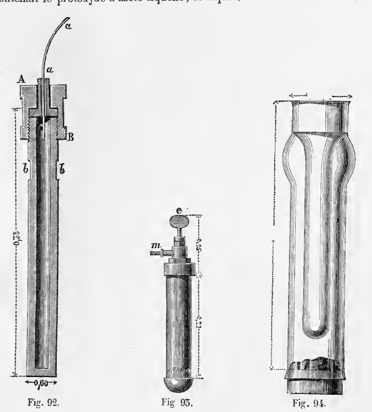


Fig. 92. Fig 93. Fig. 94.

cumuler dans le tube de verre. On fermait alors la clef de la bouteille et on dévissait l'ajutage AB. Ce procédé réussit assez bien avec le protoxyde d'azote, mais avec l'éthylène liquide il y a une très-grande perte, due à l'ébullition qui se produit au moment de l'ouverture de l'appareil.

Pour obtenir un rendement plus considérable, M. Cailletet a adopté la disposition suivante. Un tube de verre de 4 millimètres de diamètre environ, recourbé à angle droit, est adapté au moyen d'un écrou à l'orifice *m* de la bouteille; celle-ci est placée verticalement, l'orifice *m* étant tourné vers le bas. La clef *c* est ouverte; le liquide est alors projeté directement sur le fond du tube destiné à recueillir le gaz liquéfié. Ce tube est placé dans une double enveloppe de verre renfermant des sub-

stances desséchantes pour éviter la condensation de l'humidité de l'air. Tout le système est refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant.

Grâce à ce procédé, M. Cailletet a pu recueillir presque tout le protoxyde d'azote condensé dans les récipients, et c'est le seul dispositif qui lui a permis d'obtenir d'assez grandes quantités d'éthylène liquide.

Cette nouvelle pompe de M. Cailletet rend de très grands services aux laboratoires, car elle permet d'obtenir facilement la liquéfaction du protoxyde d'azote, de l'éthylène et de l'acide carbonique. En une heure de travail on peut obtenir 400 ou 500 grammes de protoxyde d'azote ou d'acide carbonique liquides.

Propriétés du protoxyde d'azote liquide. — Le protoxyde d'azote, ainsi liquéfié, est incolore, très mobile et d'une transparence parfaite. Il s'évapore assez lentement à la température ordinaire et peut être conservé pendant un temps assez long à l'état liquide. Le tableau suivant donne, d'après Faraday, les tensions maxima de ce corps à diverses températures, depuis — 87° jusqu'à + 1°,6.

Températures	Tensions en atmosphères
—87°,2	1,00
—84, 4	1,10
—81, 7	1,22
—78, 9	1,37
—76, 1	1,55
—73, 3	1,77
—70, 5	2,03
—67, 8	2,34
—65, 0	2,70
—62, 2	3,11
—59, 5	3,58
—56, 7	4,11
—53, 9	4,70
—51, 1	5,36
—48, 3	6,09
—45, 6	6,89
—42, 8	7,76
—40, 0	8,71
—37, 2	9,74
—34, 4	10,85
—31, 6	12,04
—28, 9	13,32
—26, 1	14,69
—23, 3	16,15
—20, 5	17,70
—17, 8	19,34
—15, 0	21,07
—12, 2	22,89
—9, 4	21,80

Températures	Tensions en atmosphères
—6, 7	26,80
—5, 9	28,90
—1, 1	31,10
+1, 6	33,40

Il résulte de ce tableau qu'en refroidissant à zéro le réservoir où est comprimé le protoxyde d'azote, il faut, pour opérer la liquéfaction de ce gaz, exercer une pression d'environ 30 atmosphères.

Le protoxyde d'azote liquide bout à — 87°,2 ; évaporé dans le vide sous le récipient de la machine pneumatique, il se solidifie en partie sous forme de neige, et une autre partie fournit des cristaux incolores et transparents. Si l'on place dans le protoxyde d'azote liquide, qui s'évapore dans le vide, un tube, fermé aux deux bouts, contenant du protoxyde d'azote liquide, ce corps se solidifie sous la forme d'une masse solide parfaitement transparente.

Par l'évaporation, le protoxyde d'azote liquide produit un abaissement de température beaucoup plus considérable que l'acide carbonique liquide. En effet, quand on met dans du protoxyde d'azote liquéfié un tube renfermant un mélange d'éther et d'acide carbonique solide qui peut, comme on le sait, déterminer par son évaporation la solidification du mercure, ce mélange fait immédiatement bouillir le protoxyde d'azote liquide, comme le ferait un vase rempli d'un liquide chaud (Faraday). Un mélange d'éther, d'acide carbonique solide et de protoxyde d'azote liquide produit un froid considérable lorsqu'on l'évapore dans le vide. A cette température, l'alcool devient assez visqueux pour qu'on puisse renverser le tube qui le contient sans qu'il s'écoule (Despretz). Mélangé au sulfure de carbone, le protoxyde d'azote liquide donne un froid de 140° au-dessus de 0 ; ce froid est le plus considérable que l'on puisse obtenir.

Le coefficient de dilatation du protoxyde d'azote (contenu dans un réservoir suffisamment résistant) entre — 5° et + 5° est 0,00428, c'est-à-dire qu'il est un peu supérieur à celui des gaz ; entre 15° et 20°, il est 0,00872 ; il augmente donc avec la température.

Le protoxyde d'azote liquide, placé dans une capsule de platine incandescente, prend l'état sphéroïdal et se volatise plus lentement qu'à la température ordinaire. L'eau se congèle subitement au contact du protoxyde d'azote liquide ; il faut éviter de verser une quantité trop considérable d'eau, parce que la solidification trop brusque du liquide produirait une explosion qui pourrait briser le tube. L'éther et l'alcool, mis en contact avec le protoxyde d'azote liquide, ne se congèlent pas, mais l'alcool devient visqueux comme on l'a vu plus haut. Les acides sulfurique et azotique concentrés prennent immédiatement l'état solide.

Le potassium, le charbon, le soufre, le phosphore, l'iode, à la température ordinaire, se conservent sans altération au contact du protoxyde d'azote liquéfié. Mais un charbon enflammé, projeté dans ce liquide, le surnage et tournoie sans cesse sur sa surface en brûlant avec une vive incandescence. Le mercure tombe au fond du liquide et se prend immédiatement en masse ; l'expérience est ordinairement disposée de manière à donner au métal solidifié la forme de longs bâtons ou de plaques qu'on peut battre et marteler comme du plomb, sans qu'il fonde, à la condition

d'employer pour le marteler un corps mauvais conducteur de la chaleur, tel qu'un maillet de bois.

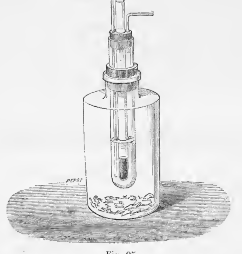


Fig. 95.

On peut donc avoir, dans une même expérience, la combustion du charbon et la congélation du mercure qui s'opèrent simultanément.

Mis au contact de la peau, le protoxyde d'azote liquéfié ou solidifié l'attaque profondément et produit sur elle l'effet d'une forte brûlure.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le protoxyde d'azote, soumis à l'action de la chaleur rouge, est décomposé en ses éléments azote et oxygène. Bien que le protoxyde d'azote soit formé avec absorption de chaleur (9 calories pour 22 grammes), il résiste cependant à l'action d'une chaleur modérée. M. Berthelot a cherché vers quelle température commençait la décomposition de ce gaz ; pour cela, il a chauffé au rouge sombre, vers 520°, du protoxyde d'azote renfermé dans un tube de verre scellé à la lampe. Au bout d'une demi-heure, le tube fut ouvert et l'analyse a démontré que 1,5 centième du gaz environ était décomposé en azote et oxygène. Les produits de décomposition ne renfermaient pas de composés oxygénés supérieurs de l'azote.

La compression brusque du protoxyde d'azote, dans un système analogue au briquet à gaz et dans des conditions capables de faire détoner un mélange d'hydrogène et d'oxygène, n'a déterminé également que des traces de décomposition du gaz. En accroissant la violence du choc, la décomposition peut devenir totale et presque instantanée. On obtient ce résultat en comprimant brusquement le protoxyde d'azote dans un cylindre d'acier au moyen d'un piston sur la tête duquel on fait tomber un mouton du poids de 500 kilogrammes. Le gaz est ainsi porté à une haute température par cette compression subite et est complètement décomposé dans un intervalle de temps inférieur à une seconde.

M. Berthelot a aussi étudié l'action de l'étincelle électrique sur le protoxyde d'azote. Pour éviter toute action secondaire de l'eau et du mercure, il renfermait le gaz dans un tube scellé à la lampe et le soumettait à de faibles étincelles produites par un appareil de Ruhmkorff, mû par deux éléments de Bunsen. La décomposition s'opère rapidement et la vapeur nitreuse apparaît aussitôt. Dans l'intervalle d'une minute, un tiers du gaz était décomposé.

La partie décomposée se partage à peu près également entre les deux réactions suivantes :

$$AzO = Az + O$$
$$4AzO = AzO^4 + 3Az.$$

La présence de l'acide hypoazotique peut s'expliquer soit par l'action de l'électricité sur le mélange d'azote et d'oxygène, soit par une réaction spéciale éprouvée par le protoxyde :

$$4AzO = AzO^4 + 3Az.$$

En soumettant le protoxyde d'azote à des étincelles plus fortes (six éléments Bunsen), M. Berthelot a constaté qu'au bout de trois minutes près des trois quarts du gaz étaient décomposés en azote, oxygène et acide hypoazotique. Ces gaz se trouvaient dans le mélange dans les mêmes proportions que précédemment. En prolongeant l'action de l'étincelle, on arrive à un état d'équilibre et, à ce moment, on constate que la proportion d'acide hypoazotique formé représente environ le septième du volume final.

Action des métalloïdes sur le protoxyde d'azote. — Le protoxyde d'azote se décompose au contact des corps chauds en azote et oxygène et donne un mélange de gaz plus riche en oxygène que l'air atmosphérique, il en résulte que la combustion de corps, qui peuvent brûler dans l'air, sera plus vive dans le protoxyde d'azote que dans l'air. Cette combustion ne sera cependant pas aussi énergique que dans l'oxygène pur; ce fait s'explique en remarquant que, sous le même volume, le protoxyde d'azote renferme moitié moins d'oxygène que l'oxygène pur.

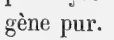


Fig. 96.

Le charbon, le soufre, le phosphore, préalablement enflammés, brûlent avec éclat dans le protoxyde d'azote; il se produit dans ces différentes combustions de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'acide phosphorique et de l'azote.

Un mélange de volumes égaux d'hydrogène et de protoxyde d'azote s'enflamme, au contact d'une bougie allumée, en produisant une explosion. Il se produit dans cette réaction de l'eau et de l'azote :

$$AzO + H = Az + HO.$$

La même réaction se produit avec l'étincelle électrique. Si l'on fait passer un courant de protoxyde d'azote et d'hydrogène sur de la mousse de platine, légèrement chauffée, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque :

$$AzO + 4H = AzH^3 + HO.$$

Le protoxyde d'azote, possédant comme l'oxygène la propriété de rallumer une allumette présentant quelque point en ignition, on peut, dans certains cas, avoir à distinguer le protoxyde d'azote de l'oxygène; il suffit, pour cela, d'introduire dans les éprouvettes qui renferment ces gaz quelques bulles de bioxyde d'azote. Avec le protoxyde, il ne se produira aucune réaction; avec l'oxygène, il se formera immédiatement des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique. D'autre part, l'oxygène est absorbé par le phosphore à froid et par les sulfures alcalins; il n'en est pas de même du protoxyde d'azote : ce dernier gaz est d'ailleurs beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'oxygène.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES DU PROTOXYDE D'AZOTE[1].

Les propriétés physiologiques du protoxyde d'azote ont été étudiées pour la première fois en 1799 par Humphry Davy. L'illustre chimiste anglais, âgé de vingt ans à peine, était, à cette époque, directeur du laboratoire de l'Institut pneumatique qui avait été fondé à Clifton par Beddoes dans le but d'étudier sur les malades les propriétés curatives des airs artificiels qui venaient d'être découverts par Lavoisier, Cavendish et Priestley. Davy était chargé de préparer ces gaz, et il étudia sur lui-même leurs effets physiologiques. Ayant respiré du protoxyde d'azote soit pur, soit mélangé avec de l'air, il fut très surpris du résultat de ces inhalations, et il a décrit ses expériences dans une notice publiée vers 1800 :

« Après avoir expiré l'air de mes poumons et m'être bouché les narines, je respirai environ quatre litres de gaz oxyde nitreux; les premiers sentiments que j'éprouvai furent ceux du vertige et du tournoiement; mais, en moins d'une demi-minute, continuant toujours de respirer, ils diminuèrent par degrés et furent remplacés par des sensations analogues à une douce pression sur tous les muscles, accompagnée de frémissements très agréables particulièrement dans la poitrine et les extrémités; les objets, autour de moi, devenaient éblouissants et mon ouïe plus subtile. Vers les dernières inspirations, l'agitation augmenta, la faculté du pouvoir musculaire devint plus grande, et il acquit à la fin une propension irrésistible au mouvement. Je ne me souviens qu'indistinctement de ce qui suivit; je sais seulement que mes mouvements furent variés et violents. Ces effets cessèrent dès que j'eus discontinué de respirer ce gaz, et dans dix minutes je me trouvai dans mon état naturel. La sensation de frémissement dans les extrémités se prolongea plus longtemps que les autres sensations. »

Dans le passage suivant, Davy décrit les sensations de bien-être et de gaieté extraordinaire que procure le protoxyde d'azote à celui qui le respire. Il lui a donné pour cette raison le nom de gaz hilarant.

« Dès la première inspiration, j'ai vidé la vessie qui contenait le gaz. Une saveur sucrée a, dans l'instant, rempli ma bouche et ma poitrine tout entière, qui se dilatait de bien-être. J'ai vidé mes poumons et les ai remplis encore; mais à la

1. Blanchard. — *De l'anesthésie par le protoxyde d'azote.*

Paul Bert. — *De l'emploi du protoxyde d'azote dans les opérations chirurgicales de longue durée.*

troisième reprise les oreilles m'ont tinté et j'ai abandonné la vessie. Alors, sans perdre précisément connaissance, je suis demeuré un instant promenant les yeux dans une espèce d'étourdissement sourd; puis je me suis pris, sans y penser, d'éclats de rire tels que je n'en ai fait de ma vie. Après quelques secondes, ce besoin de rire a cessé tout d'un coup et je n'ai plus éprouvé le moindre symptôme. Ayant réitéré l'épreuve dans la même séance, je n'ai plus éprouvé le besoin de rire. »

Ces expériences démontraient déjà que le protoxyde d'azote soit pur, soit mélangé d'air, exerce une action très réelle sur le système nerveux; l'exaltation de l'intelligence et l'excitation musculaire le prouvaient abondamment. Mais, étant parvenu à dissiper par des inhalations de protoxyde d'azote une violente céphalalgie et de vives douleurs causées par le percement d'une dent, Davy a constaté sur lui-même l'existence d'une propriété nouvelle de ce gaz, celle de diminuer ou même d'abolir la douleur.

« La douleur, dit-il, diminuait toujours après les quatre ou cinq inspirations; le chatouillement venait comme à l'ordinaire, et la douleur était, pendant quelques minutes, effacée par la jouissance. »

De là à prédire les avantages qu'on pourrait tirer de cette propriété pour la pratique de l'anesthésie chirurgicale, il n'y avait qu'un pas, et ce dernier pas Davy l'a franchi. Il a en effet écrit cette phrase : « Le protoxyde d'azote pur paraît jouir, entre autres propriétés, de celle de détruire la douleur. On pourrait l'employer avec avantage dans les opérations de chirurgie qui ne s'accompagnent pas d'une grande effusion de sang. »

Ces expériences de Davy eurent un très grand retentissement et elles furent répétées en Suède par Berzélius, en Allemagne par Pfaff et Wurzer, en France par Proust, Vauquelin, Thénard et Orfila. Les chimistes français protestèrent contre l'innocuité du protoxyde d'azote; ayant fait des expériences sur eux-mêmes et sur d'autres personnes, ils déclarèrent avoir toujours été, en inhalant ce gaz, menacés de graves accidents et avoir éprouvé de la suffocation et un sentiment de compression céphalique. Thénard se trouva mal et perdit connaissance; Vauquelin suffoqua; Proust éprouva un trouble de la vision, de la diplopie, de l'anxiété; Orfila ressentit des sensations extrêmement pénibles. Il résultait de ces expériences que le protoxyde d'azote n'était pas aussi inoffensif que le prétendait Davy et pouvait amener de graves accidents; on dut donc renoncer à l'emploi de ce gaz comme anesthésique.

Jusqu'en 1844 le protoxyde d'azote resta dans l'oubli; à cette époque, Horace Wells, dentiste d'Hartford (Vermont), ayant assisté à une leçon de chimie où il était question des propriétés anesthésiques de ce gaz, eut l'idée de les utiliser pour l'extraction des dents.

Sa première opération fut couronnée de succès, mais il échoua complètement à Boston en répétant son expérience devant un public nombreux. Malgré cet échec, il ne renonça point à de nouvelles tentatives et, à plusieurs reprises, il se servit du protoxyde d'azote pour obtenir l'insensibilité dans des opérations chirurgicales. La fortune ne lui fut cependant pas favorable; après avoir lutté pendant longtemps contre des plagiaires qui lui disputaient l'honneur de sa découverte, Wells, rendu fou par l'insuccès de ses revendications, se donna la mort en s'ouvrant les veines dans un bain.

Après la mort de Wells, le protoxyde d'azote fut complètement abandonné en présence des résultats que donnaient le chloroforme et l'éther, dont on venait de découvrir les propriétés anesthésiques. Ce ne fut qu'en 1863 que le protoxyde d'azote remplaça définitivement en Amérique les autres agents anesthésiques dans la pratique de l'art dentaire; à partir de cette époque, son usage s'est répandu rapidement non seulement en Amérique, mais encore en Europe pour les opérations de courte durée. Il semble, en effet, préférable à l'éther et au chloroforme, parce qu'avec ce gaz la phase d'excitation, qui est si pénible avec ces agents anesthésiques, est supprimée ou du moins très atténuée. En un temps très court le protoxyde d'azote produit un sommeil anesthésique et, l'opération terminée, le patient retrouve rapidement la sensibilité et le mouvement sans éprouver le moindre malaise. Pour opérer, on procède de la manière suivante : Le malade est assis sur un fauteuil spécial, on lui applique sur la figure une sorte de masque en caoutchouc communiquant par un tube avec un gazomètre renfermant le protoxyde d'azote. Comme ce gaz est complètement inodore, le malade le respire sans répugnance.

Au bout de dix à quinze secondes ses effets se font sentir : le malade perd peu à peu connaissance et, en général, il ne se produit pas de période d'excitation. Le masque est alors enlevé et l'anesthésie dure encore un temps très court, dont on profite pour opérer. Au bout de quelques instants, le malade retrouve la sensibilité. En Angleterre, pour obtenir une anesthésie de longue durée, on emploie d'abord le protoxyde d'azote, puis on fait respirer au patient de l'air chargé de vapeurs d'éther. Ce procédé présente l'avantage de supprimer la période d'excitation produite par les inhalations du chloroforme, mais, comme l'a fait remarquer M. Paul Bert, il nécessite les plus grands ménagements, car le mélange de protoxyde d'azote et de vapeur d'éther est un mélange détonant qui, manié sans précaution, pourrait donner lieu aux plus graves accidents. D'ailleurs les inconvénients et les dangers de l'éther subsistent tous, sauf la violente excitation du début.

Connaissant ainsi les propriétés anesthésiques du protoxyde d'azote, il restait à étudier d'une façon plus approfondie les propriétés physiologiques de ce gaz et à rechercher son action sur l'organisme. Les travaux d'Hermann, de Jolyet, de Blanche et d'autres expérimentateurs ont établi que le protoxyde d'azote respiré pur ne peut entretenir la vie, comme on l'avait cru jusqu'alors; c'est un gaz asphyxiant qui amène la mort en produisant tous les signes généraux de l'asphyxie par strangulation ou par respiration de gaz inertes (azote et hydrogène) et à peu près dans le même temps. Mélangé à une proportion suffisante d'air, le protoxyde d'azote n'asphyxie pas, mais il ne procure pas, non plus l'anesthésie; pour que l'insensibilité se produise, il faut que le sang soit privé d'oxygène. L'anesthésie ne commence à se manifester que quand le sang artériel ne contient plus que 2 à 3 pour 100 d'oxygène; le sang artériel est alors très noir et renferme 30 à 40 pour 100 de protoxyde d'azote. Le gaz, mis en présence du sang, n'est pas décomposé en ses éléments, oxygène et azote, il se comporte à l'égard du sang comme un gaz indifférent et se dissout simplement dans le plasma sanguin.

Expériences de M. Paul Bert. — Avant les travaux de ce savant, on n'était parvenu à obtenir l'anesthésie que pour des opérations de courte durée, telles que

celle que nécessite l'extraction d'une dent. Pour les opérations chirurgicales qui demandent un certain temps, on ne pouvait produire avec le protoxyde d'azote que des anesthésies courtes, répétées et séparées par des phases de sensibilité. La grande difficulté était d'obtenir l'anesthésie et de se mettre à l'abri de toute menace d'asphyxie; problème difficile à résoudre, car le protoxyde d'azote, mélangé d'air, n'amène pas l'anesthésie quand il est administré dans les conditions ordinaires. M. Paul Bert est parvenu à résoudre cette difficulté et a pu obtenir l'anesthésie, indéfiniment prolongée, en évitant tout danger d'asphyxie.

« L'expérience m'a montré, dit M. Paul Bert, que chez un animal qui respire le protoxyde d'azote pur, lorsque l'anesthésie arrive, 100 volumes de sang artériel renferment 45 volumes de protoxyde d'azote. Si donc on fait pénétrer dans le sang 45 volumes de protoxyde d'azote pour 100 volumes de sang, on obtiendra certainement l'anesthésie.

« D'autre part, si l'on a dans un sac, à la pression ordinaire, du protoxyde d'azote pur, ce gaz est à la tension 100. Mais si ce sac est enfermé dans une cloche, à la pression de deux atmosphères, la tension du gaz sera 200. Et si ce sac, au lieu de renfermer 100 pour 100 de protoxyde d'azote, c'est-à-dire ce gaz à l'état de pureté parfaite, n'en renferme que 50 pour 100, dans la cloche la tension de ces 50 pour 100 de protoxyde d'azote sera juste égale à 100, c'est-à-dire que la quantité de protoxyde d'azote sera exactement celle qui est nécessaire pour amener l'anesthésie. Les autres 50 pour 100 pourront donc être occupés par un autre gaz propre à entretenir la vie, par l'oxygène, et il sera dès lors possible de pratiquer des opérations de longue durée..... Le problème est donc résolu. Grâce à la pression, on pourra amener à la tension 100 le protoxyde d'azote que contient un mélange donné de ce gaz et d'oxygène, et on pourra de la sorte produire l'anesthésie sans craindre l'asphyxie. »

Sur les indications de M. Paul Bert, on a construit une cloche d'une capacité de 30 mètres cubes environ, ayant 3 mètres de long et 2 mètres de large et pouvant contenir dix à douze personnes. Cette chambre est construite solidement pour résister aux hautes pressions; le jour y pénètre à travers des glaces épaisses. Le malade, le chirurgien et ses aides sont enfermés dans cette chambre et on y comprime de l'air, au moyen d'une pompe, jusqu'à ce que la pression soit de deux atmosphères. Quand cette pression est atteinte, on applique un masque sur la figure du malade et on lui fait respirer un mélange de protoxyde d'azote et d'air. Ce mélange est à la pression de deux atmosphères et renferme 50 pour 100 de protoxyde d'azote. Au bout de quelques secondes, le malade est anesthésié et l'opération peut s'effectuer sans qu'il ressente la moindre douleur. L'opération terminée, le masque est enlevé et le malade s'éveille presque instantanément. Voici, d'après M. Paul Bert, les avantages du protoxyde d'azote sur les autres agents anesthésiques :

1° Il n'y a pas à redouter la période d'excitation, qui est si pénible et même dangereuse avec le chloroforme ou l'éther;

2° La quantité de protoxyde d'azote et d'oxygène qu'on fait respirer au malade restant invariable pendant toute la durée de l'opération, le chirurgien n'a pas à redouter l'asphyxie;

3° On peut rendre au malade immédiatement la sensibilité, même après vingt-six minutes d'anesthésie; ce fait ne se produit pas avec le chloroforme; cela tient à ce que le protoxyde d'azote ne contracte pas comme lui de combinaison chimique

avec le sang. Il se dissout simplement dans le plasma sanguin et il s'échappe dès que l'air respiré ne renferme plus de protoxyde d'azote;

4° On n'a pas à redouter les vomissements et les malaises qui sont si fréquents, si fatigants et parfois si durables chez les malades soumis à l'action du chloroforme ou de l'éther.

ANALYSE.

1° On introduit dans un eudiomètre à mercure 100 volumes de protoxyde d'azote et 100 volumes d'hydrogène; après le passage de l'étincelle électrique, il reste 100 volumes d'azote et de l'eau se condense sur les parois de l'eudiomètre:

$$AzO + H = Az + HO.$$

Donc 100 volumes de protoxyde d'azote renferment 100 volumes d'azote et 50 volumes d'oxygène qui ont été nécessaires pour absorber les 100 volumes d'hydrogène qui ont disparu en produisant de l'eau.

2° Le potassium ou le sodium, chauffés dans une cloche courbe avec du protoxyde d'azote, décomposent ce gaz en absorbant l'oxygène et mettant l'azote en liberté. Il suffit donc d'introduire dans la cloche un volume déterminé de protoxyde d'azote, de le chauffer avec du potassium, et de mesurer le volume d'azote qui reste comme résidu pour avoir la quantité de ce gaz contenue dans le protoxyde d'azote.

Le potassium ayant l'inconvénient d'absorber un peu d'azote, on préfère employer le sulfure de baryum pour l'analyse du protoxyde d'azote, bien que la réaction s'effectue plus lentement. L'opération se fait de la manière suivante : On mesure, dans une éprouvette graduée, un volume déterminé de protoxyde d'azote et on note la température et la pression atmosphérique. Le gaz est ensuite introduit dans une cloche courbe, placée sur le mercure, et l'on fait arriver dans la cavité un fragment de sulfure de baryum; la cloche est chauffée avec une lampe à alcool. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir le gaz et on mesure son volume dans l'éprouvette graduée, en notant, comme précédemment, la température et la pression. Les volumes de protoxyde d'azote et d'azote, qui ont été observés à des températures et à des pressions différentes, sont ensuite comparés à la température 0° et à la pression normale $0^{m},760$. On trouve ainsi que les volumes sont égaux; un volume de protoxyde d'azote renferme donc un volume d'azote. La quantité d'oxygène s'obtient en écrivant que le poids du composé est égal à la somme des poids des composants; en désignant par D et V la densité et le volume du protoxyde d'azote

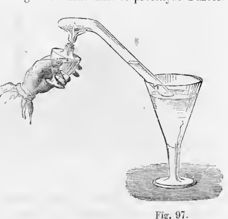


Fig. 97.

D′ et V, D″ et x les données correspondantes pour l'azote, et a le poids du litre d'air, on a l'équation :

$$VDa = VD'a + xD''a.$$

En supposant : $V = 1$,

$$D = D' + xD''$$

ou $1,5269 = 0,9715 + x \times 1,1056,$

on trouve $x = \frac{1}{2}$.

1 volume de protoxyde d'azote renferme donc 1 volume d'azote et 1/2 volume d'oxygène.

PRÉPARATION.

L'action de l'acide azotique étendu sur certains métaux, tels que le zinc, l'étain, le fer, le plomb, fournit du protoxyde d'azote plus ou moins mélangé de bioxyde ; on peut ramener celui-ci à l'état de protoxyde en laissant le gaz en contact avec des corps réducteurs, tels que la limaille de fer ou de zinc, lumectée d'eau. Ordinairement le bioxyde est absorbé par une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

M. Fremy a observé la production de protoxyde d'azote en chauffant une solution d'acide azoteux avec de l'acide sulfureux.

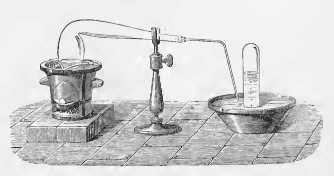


Fig. 98.

Les procédés précédents ne sont pas employés pour la préparation de protoxyde d'azote. Dans les laboratoires, on prépare ce gaz en chauffant dans une cornue de verre de l'azotate d'ammoniaque desséché :

$$AzO^5,AzH^4O = 2AzO + 4HO.$$

Il est très important de chauffer avec précaution la cornue contenant le sel, car l'azotate d'ammoniaque éprouve différentes modifications sous l'action de la chaleur : il fond vers 152° environ et se sublime en proportions notables entre 190° et 200°. Il ne commence à se décomposer en protoxyde d'azote que vers 210° ; cette décomposition devient d'autant plus active que la température devient plus élevée, en restant cependant inférieure à 300°. Au-dessus de cette température, la réaction peut devenir explosive, la décomposition se fait par déflagrations successives et le

protoxyde d'azote qui se dégage est souillé d'azote, de bioxyde d'azote et d'acide hyponitrique :

$$AzO^5,AzH^4O = AzO^2 + Az + 4HO.$$
$$2(AzO^5,AzH^4O) = AzO^4 + 3Az + 8HO.$$

Comme il est impossible d'éviter la production d'une petite quantité de ces composés dans une opération où l'on emploie d'assez fortes proportions d'azotate d'ammoniaque, on fait passer le gaz dans des flacons laveurs contenant de la potasse ou de la soude pour retenir l'acide hypoazotique et une dissolution de sulfate de protoxyde de fer pour absorber le bioxyde d'azote. Il convient aussi de faire usage de nitrate d'ammoniaque, exempt de chlorhydrate d'ammoniaque, car, dans ce cas, le protoxyde d'azote renfermerait du chlore :

$$2(AzO^5,AzH^4O) + AzH^3Cl = 5Az + Cl + 12HO.$$

Ce chlore est absorbé par les dissolutions de potasse ou de soude.

ACIDE HYPOAZOTEUX.

$$AzO,HO.$$

D'après Schönbein, les azotates alcalins, en dissolution dans l'eau, sont réduits à l'état d'azotites par le sodium. M. Ch. Divers a constaté que cette réaction se produit facilement avec l'amalgame de sodium ; mais, dans ce cas, si la dissolution est refroidie, la réduction peut aller plus loin que la conversion en azotite, il se forme un hypoazotite. Pour le montrer, M. Divers ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium à une solution refroidie d'azotate de soude ; il se produit une vive effervescence, due à un dégagement d'azote et de protoxyde d'azote. On cesse d'ajouter de l'amalgame de sodium quand l'effervescence est arrêtée ; la solution, qui est alors très alcaline, est neutralisée par de l'acide acétique et traitée ensuite par l'azotate d'argent. Il se produit un précipité jaune auquel M. Divers a assigné la formule AzO^2Ag ; ce sel doit être considéré comme dérivant d'un acide, AzO, HO, l'acide hypoazoteux, dont l'anhydride serait le protoxyde d'azote AzO. Quelquefois le précipité obtenu est noir, ce qui est dû, d'après M. Divers, au sodium, à l'huile de naphte dans lequel il est conservé ou à l'acétate d'argent. Le précipité est débarrassé de ce produit noir en le dissolvant dans l'acide azotique très étendu et le précipitant de nouveau par une solution convenable d'ammoniaque.

Les faits, annoncés par M. Divers, ont été vérifiés par d'autres expérimentateurs et notamment par MM. Van der Plaats et Zorn ; mais ces chimistes trouvent que l'on obtient de meilleurs résultats en traitant par l'amalgame de sodium l'azotite de potasse à la place de l'azotate. Voici le procédé indiqué par M. Van der Plaats : On dissout 40 grammes d'azotite de potasse dans 120 grammes d'eau et on ajoute peu à peu, par portions de 5 grammes, de l'amalgame de sodium renfermant 1 partie de sodium pour 30 parties de mercure. L'addition de cet amalgame est faite tant qu'il se produit une effervescence due à un dégagement d'azote et de protoxyde d'azote ; le mélange de ces gaz renferme 40 pour 100 d'azote et 60 pour 100 de

protoxyde d'azote. Pendant l'opération, il faut avoir soin de refroidir la dissolution; la liqueur, très alcaline, est neutralisée par l'acide acétique et traitée, comme précédemment, par l'azotate d'argent. Le précipité formé contient de l'hypoazotite d'argent et un peu d'acétate d'argent; pour détruire ce dernier composé, on expose le mélange à la lumière et on le traite ensuite par de l'acide sulfurique étendu. L'hypoazotite d'argent est précipité de cette dissolution par l'addition d'ammoniaque, mais il faut avoir soin de pas en ajouter un excès, car l'hypoazotite d'argent est soluble dans ce réactif.

D'après M. Zorn, l'électrolyse d'une solution d'azotite ou d'azotate d'argent fournit de l'hydroxylamine et un hypoazotite, quand on emploie le mercure au pôle négatif.

L'hypoazotite d'argent est une poudre jaune pâle, amorphe, inaltérable même à 100° quand elle est humide. Chauffé, il se décompose en argent métallique et bioxyde d'azote; il détone, si la température s'élève brusquement à 100°. Il est presque aussi insoluble dans l'eau que le chlorure d'argent et peut être lavé à l'eau bouillante sans s'altérer; exposé à la lumière, il ne se décompose pas. Il est soluble dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, il peut être de nouveau précipité de sa solution ammoniacale par l'acide acétique ou par l'addition d'acide azotique ou sulfurique convenablement étendus. Ces acides doivent être ajoutés avec ménagement, car ils dissolvent l'hypoazotite d'argent. Traité par les acides moyennement concentrés, ce sel se décompose avec dégagement d'azote et production d'acides nitreux et azotique. Le sel marin, le chlorhydrate d'ammoniaque le décomposent de même.

En neutralisant exactement, par l'acide acétique ou par l'acide azotique étendu, la dissolution d'azotite de soude traitée par l'amalgame de sodium, on obtient des précipités avec divers sels métalliques. L'acétate de plomb produit un précipité volumineux, d'un blanc jaunâtre, devenant jaune par le repos, soluble dans les acides, se décomposant lentement par l'ammoniaque et immédiatement par la soude. L'azotate mercureux donne un précipité gris, le sulfate de cuivre un précipité vert, le chlorure de manganèse et l'alun des précipités blancs, le sulfate de nickel un précipité vert presque blanc, etc. Le permanganate de potasse est réduit surtout quand la liqueur est encore un peu alcaline; si l'on chauffe la dissolution d'hypoazotite de soude, acidulée par l'acide acétique, elle se décompose avec dégagement de protoxyde d'azote :

$$AzO,HO = HO + AzO.$$

Pour isoler l'acide hypoazoteux de son sel d'argent, on délaye celui-ci dans l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on filtre. La solution obtenue est fortement acide, elle précipite l'azotate d'argent en fournissant de l'hypoazotite d'argent; elle bleuit l'empois d'amidon ioduré et réduit le permanganate de potasse.

Abandonné à lui-même, l'acide hypoazoteux se décompose peu à peu à la température ordinaire en eau et protoxyde d'azote; au bout de huit à quinze jours il est totalement détruit, car la solution ne précipite plus l'azotate d'argent. Cette décomposition se fait beaucoup plus rapidement sous l'action de la chaleur ou des acides concentrés.

M. Divers avait regardé l'hypoazotite d'argent comme un sel dérivant du bioxyde d'azote; il est plus rationnel d'envisager l'acide hypoazoteux comme dérivant du

protoxyde d'azote. On obtient ainsi pour la série des composés oxygénés de l'azote :

Protoxyde d'azote ou acide hypoazoteux anhydre.	AzO	Acide hypoazoteux.	AzO, HO
Bioxyde d'azote.	AzO^2		
Acide azoteux anhydre.	AzO^3	Acide azoteux	AzO^3,HO
Acide hypoazotique.	AzO^4		
Acide azotique anhydre.	AzO^5	Acide azotique.	AzO^5,HO

BIOXYDE D'AZOTE

AzO^2.

Az.	14.	46,67.	2 vol.	
O^2.	16.	53,33.	2	
	30.	100,	éq. en vol.	

Densité par rapport à l'air.	1,039
Densité par rapport à l'hydrogène.	15
Poids d'un litre de bioxyde d'azote.	1^{gr},345

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le bioxyde d'azote est un gaz incolore; on ne connaît ni son odeur ni sa saveur, parce que, mis au contact de l'air, il en absorbe immédiatement l'oxygène en donnant des vapeurs rougeâtres d'acide hypoazotique.

Sa densité est égale à 1,033; un litre de ce gaz, pris à zéro et sous la pression normale 0^m,760, pèse donc $1,039 \times 1^{gr},293 = 1^{gr},345$.

M. Cailletet en a opéré la liquéfaction dans son appareil à détente sous une pression de 104 atmosphères et à la température de 11° au-dessous de zéro; à + 8°, le bioxyde d'azote est liquide sous une pression de 270 atmosphères.

Il est très peu soluble dans l'eau, qui, d'après Davy, n'en dissout guère que $\frac{1}{100}$ de son volume; il est plus soluble dans l'alcool. Le tableau suivant donne, d'après Bunsen, les coefficients de solubilité du bioxyde d'azote dans ce liquide à diverses températures.

Températures.	Coefficients de solubilité.	Températures.	Coefficients de solubilité.
0°	0,31606	13°	0,27901
1	0,31262	14	0,27685
2	0,30928	15	0,27478
3	0,30604	16	0,27281
4	0,30290	17	0,27094
5	0,29985	18	0,26917
6	0,29690	19	0,26750
7	0,29405	20	0,26592
8	0,29130	21	0,26444
9	0,28865	22	0,26306
10	0,28609	23	0,26178
11	0,28363	24	0,26060
12	0,28127		

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le bioxyde d'azote a été regardé pendant longtemps comme l'un des gaz les plus stables de la chimie ; on savait cependant que l'étincelle (Priestley) ou l'action de la chaleur rouge (Gay-Lussac) le décomposent lentement en azote et acide hypoazotique; en présence du mercure et du fer il ne reste que de l'azote (Buff et Hofmann).

M. Berthelot a étudié l'action de la chaleur et de l'étincelle sur le bioxyde d'azote, et il a trouvé que ce composé est moins stable dans les conditions ordinaires que le protoxyde, car il fournit ce gaz parmi ses produits de décomposition. Voici le résultat de ses expériences :

Le bioxyde d'azote était renfermé dans un tube de verre scellé à la lampe et chauffé au rouge sombre; vers 520°, il éprouve un commencement de décomposition. Si on le chauffe pendant une demi-heure à cette température, on reconnaît que le bioxyde d'azote décomposé s'élève à près du quart du volume initial. Le tube renferme, outre le bioxyde d'azote non décomposé, de l'azote, de l'acide hypoazotique, du protoxyde d'azote et de l'acide azoteux. La décomposition s'était opérée d'après les réactions :

$$AzO^2 = Az + 2\,O,$$

$$\text{Puis,}\quad O^2 + AzO^2 = AzO^4;$$

$$\text{Soit :}\quad 2AzO^2 = Az + AzO^4.$$

D'autre part, on a :

$$AzO^2 = AzO + O,$$

$$\text{et}\quad AzO^2 + O = AzO^3,$$

$$\text{ce qui donne :}\ 2AzO^2 = AzO + AzO^3.$$

C'est cette dernière réaction qui prédomine.

En prolongeant l'expérience pendant six heures dans les mêmes conditions,

M. Berthelot a obtenu sensiblement les mêmes résultats que précédemment, malgré la différence considérable de temps dans la durée des opérations.

On trouve encore la même proportion de bioxyde d'azote décomposé et la formation prédominante du protoxyde d'azote. Ces résultats tendent à montrer que la décomposition du bioxyde d'azote par la chaleur est limitée en présence des produits qu'il fournit.

L'action de l'étincelle électrique est plus rapide, mais elle confirme les résultats précédents. En soumettant le bioxyde d'azote, renfermé dans des tubes scellés à la lampe, à l'action d'étincelles assez faibles (2 éléments), M. Berthelot a reconnu qu'au bout d'une minute le volume du gaz décomposé s'élevait au sixième du volume primitif. Un tiers environ du bioxyde d'azote détruit avait fourni du protoxyde d'azote :

$$2AzO^2 = AzO + AzO^3.$$

Les deux autres tiers fournissent de l'azote et de l'acide hypoazotique :

$$2AzO^2 = Az + AzO^4.$$

Au bout de cinq minutes, les trois quarts du bioxyde étaient détruits en donnant naissance à de l'azote, du protoxyde d'azote, de l'acide azoteux et de l'acide hypoazotique. Le rapport entre le protoxyde d'azote et l'azote produits, c'est-à-dire entre les deux modes de décomposition, était à peu près le même que précédemment.

Soumis pendant une heure à l'influence d'une série d'étincelles électriques, le bioxyde d'azote ne laisse plus subsister qu'un mélange de bioxyde non décomposé (13 centièmes du volume initial), de vapeur nitreuse (plus de 40 centièmes) et d'azote, mais il ne s'y trouve plus de protoxyde d'azote en proportion sensible. Ce résultat semble indiquer que le bioxyde commence à se décomposer à une température plus basse que le protoxyde et subsiste cependant, en partie, plus longtemps, ou à une température plus haute, en présence des produits de sa décomposition.

Si l'action de l'étincelle est encore plus prolongée, le bioxyde d'azote finit par disparaître; ainsi, après dix heures d'électrisation, le mélange gazeux renferme pour 100 du volume primitif : 44 d'azote, 37 d'oxygène et 13 d'acide hypoazotique.

Ce système doit être regardé comme voisin de l'état d'équilibre, en raison de la durée de la réaction et de l'influence antagoniste qui tend à former l'acide hypoazotique dans un mélange d'azote et d'oxygène purs traversé par l'étincelle.

En résumé, il résulte de ces expériences que le bioxyde d'azote est moins stable, dans les conditions ordinaires, que le protoxyde, puisqu'il donne naissance à ce composé en se décomposant sous l'action de la chaleur ou de l'étincelle électrique.

Action de l'oxygène. — Le bioxyde d'azote, mis au contact de l'air, en absorbe l'oxygène et donne des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique; 4 volumes de bioxyde se combinent à 2 volumes d'oxygène :

$$AzO^2 + 2\ O = AzO^4.$$

Cette propriété est caractéristique pour le bioxyde d'azote et permet de le recon-

naître parmi les autres gaz; elle est utilisée pour distinguer l'oxygène du protoxyde d'azote avec lequel on peut, dans certains cas, le confondre. Il suffit de faire passer une bulle de bioxyde d'azote dans les deux gaz; avec le protoxyde il ne se produit rien; l'oxygène donne, au contraire, immédiatement naissance à des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique.

Dans les conditions ordinaires, l'oxygène libre fournit, en présence du bioxyde d'azote, de l'acide hypoazotique; mais si les deux gaz réagissent à basse température et si l'oxygène n'est pas en excès (4 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène), il se produit un mélange d'acide hypoazotique et d'acide azoteux. Ainsi, en faisant arriver dans un tube refroidi à 40° au-dessous de zéro de l'oxygène et du bioxyde d'azote, dans les proportions indiquées précédemment, il se condense un liquide vert, très volatil, constitué par les composés précédents.

Le bioxyde d'azote, mis en présence de l'oxygène libre, donne d'abord de l'acide azoteux, comme il résulte des travaux de Gay-Lussac et de M. Berthelot.

En effet, si l'on fait réagir 4 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène au contact d'une solution concentrée de potasse, il se forme seulement de l'azotite de potasse. Cette réaction est utilisée pour l'analyse de l'acide azoteux (Gay-Lussac). M. Berthelot a reconnu qu'il en était de même, quelles que soient les proportions relatives des deux gaz et l'ordre dans lequel se fait le mélange, pourvu que l'acide azoteux qui se forme soit aussitôt absorbé, soit par des solutions alcalines concentrées, soit même par de l'eau de baryte. Pour faciliter l'absorption, il est nécessaire d'employer des tubes suffisamment larges. L'analyse a montré que les 98/100 du bioxyde d'azote sont transformés en acide azoteux, même au contact d'un excès d'oxygène, à condition d'agiter vivement le mélange des deux gaz au contact d'une solution alcaline de potasse pour absorber immédiatement l'acide nitreux.

Si ce dernier composé n'est pas absorbé au fur et à mesure de sa formation, il se forme bientôt de l'acide hypoazotique et l'on reconnaît que, si l'oxygène fait défaut, la solution de potasse renferme un mélange d'azotite et d'azotate. Il s'est de plus formé du bioxyde d'azote dont on peut mesurer le volume dans le tube où s'opère la réaction.

Quand, au contraire, on mélange du bioxyde d'azote avec de l'oxygène en excès au contact d'une solution alcaline et qu'on n'absorbe pas les produits nitreux, la dissolution renferme de l'azotite et de l'azotate, sans production de bioxyde d'azote.

Il résulte de ces expériences que l'oxygène et le bioxyde d'azote réagissant dans un milieu sec donnent naissance d'abord à de l'acide azoteux; mais cet acide azoteux, en raison de son instabilité, se décompose partiellement, et on obtient finalement, quand l'oxygène n'est pas en excès, un mélange de bioxyde d'azote, d'acide azoteux et d'acide hypoazotique. En présence d'un excès d'oxygène, il ne se forme ou plutôt il ne subsiste uniquement que de l'acide hypoazotique.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène décompose, à une température peu élevée, le bioxyde d'azote en donnant de l'eau et de l'azote; cette réaction s'effectue en enflammant un mélange à volumes égaux de ces deux gaz:

$$AzO^2 + 2H = 2HO + Az.$$

En présence de la mousse de platine, la réaction est différente, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque :

$$AzO^2 + 5H = AzH^3 + 2HO.$$

Pour faire cette expérience, on produit de l'hydrogène et du bioxyde d'azote dans deux flacons à deux tubulures, munis chacun d'un tube abducteur qui se rend dans un flacon à trois tubulures où il plonge dans l'eau. Le mélange des deux gaz passe ensuite dans un tube de verre effilé à son extrémité et renfermant de la mousse de platine. Si le dégagement d'hydrogène est deux ou trois fois plus rapide que celui

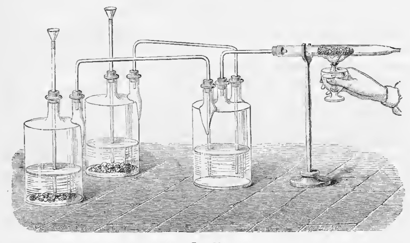


Fig. 99.

du bioxyde d'azote, la mousse de platine s'échauffe d'elle-même et détermine la réaction ; on constate la production de l'ammoniaque à l'aide d'un papier de tournesol rougi par un acide : il bleuit immédiatement. Si le dégagement d'hydrogène est trop rapide, la mousse de platine ne s'échauffe pas d'elle-même; pour déterminer la réaction, il suffit de chauffer doucement le tube avec une lampe à alcool.

Action du soufre, phosphore, etc. — Une allumette présentant quelques points en ignition ne s'enflamme pas quand on la plonge dans une éprouvette remplie de bioxyde d'azote, mais un charbon fortement enflammé y brûle avec un grand éclat.

Le soufre en combustion s'éteint complètement quand on le plonge dans le bioxyde d'azote ; le phosphore n'y brûle avec éclat que s'il a été préalablement bien enflammé.

On a vu précédemment que, dans les conditions ordinaires, le bioxyde d'azote était moins stable que le protoxyde ; il se présente donc ici une contradiction apparente, puisque le charbon, le soufre, le phosphore brûlent moins facilement dans le bioxyde que dans le protoxyde. M. Berthelot en donne l'explication suivante : Le bioxyde d'azote ne renferme pas plus d'oxygène à volume égal que le protoxyde et, de plus, cet oxygène ne devient réellement disponible en totalité pour les combustions qu'à une température beaucoup plus haute, le bioxyde se changeant d'abord

en grande partie en acide hypoazotique, corps réellement plus stable que l'acide hypoazotique.

L'énergie comburante du bioxyde à la température du rouge naissant devra donc être moindre que celle du protoxyde, qui se détruit immédiatement en azote et oxygène libres.

En faisant passer un courant de bioxyde d'azote dans un tube de verre qui renferme du bore amorphe légèrement chauffé, on obtient la combinaison du bore et de l'azote. La réaction se fait avec dégagement de chaleur et de lumière, il se produit de l'acide borique et de l'azoture de bore :

$$3AzO^2 + 5Bo = 2BoO^3 + 3BoAz.$$

Le bioxyde d'azote, saturé de vapeurs de sulfure de carbone, brûle avec une belle flamme bleu violacé. L'expérience se fait ordinairement en versant quelques gouttes de sulfure de carbone dans un grand flacon renfermant du bioxyde d'azote et enflammant le mélange après avoir agité le flacon.

La lumière qui se produit est très riche en rayons chimiques ; elle est quelquefois employée dans les cours pour déterminer la combinaison du chlore et de l'hydrogène. Il existe des lampes pour brûler le sulfure de carbone avec le bioxyde d'azote ; quand on veut montrer simplement cette combustion, on peut procéder de la manière suivante. On fait passer un courant de bioxyde d'azote provenant d'un gazomètre dans un flacon à deux tubulures renfermant du sulfure de carbone ; les vapeurs de ce liquide et le bioxyde d'azote traversent ensuite un tube en verre renfermant une longue colonne de cuivre métallique et le mélange est enflammé à l'extrémité de ce tube. Le cuivre est destiné à empêcher la flamme de se propager à l'intérieur de l'appareil.

Lorsqu'on fait passer du bioxyde d'azote sur du charbon chauffé au rouge, il se forme de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Le bioxyde d'azote est réduit en petites quantités par l'acide sulfureux. Cette réduction s'opère plus facilement au contact du noir de platine et donne naissance à du protoxyde d'azote et même à de l'azote.

Un certain nombre d'acides hydratés absorbent le bioxyde d'azote, tels sont : les acides phosphorique, arsénique, tartrique. Il se forme dans ces réactions des combinaisons particulières qne l'eau décompose en dégageant du bioxyde d'azote (Reinsch).

L'acide sulfurique concentré ne dissout pas ce gaz (Winkler). Quand on fait arriver du bioxyde d'azote dans une série de flacons contenant de l'acide azotique à différents degrés de concentration, le premier de l'acide de densité 1,150, le second de l'acide à 1,320, le troisième de l'acide à 1,420 et le quatrième de l'acide monohydraté, on obtient des liquides présentant diverses teintes.

L'acide azotique d'une densité de 1,150 reste incolore ;
— — 1,320 se colore en vert bleuâtre ;
— — 1,420 se colore en jaune.

L'acide azotique monohydraté absorbe une grande quantité de bioxyde d'azote et se colore en brun. Ces différences de coloration s'expliquent en remarquant que le

bioxyde d'azote est absorbé, réduit l'acide nitrique en donnant de l'acide hypoazotique ou de l'acide azoteux, suivant le degré de concentration :

$$AzO^2 + 2(AzO^5,HO) = 3AzO^4 + 2HO;$$
$$2AzO^2 + AzO^5,HO = 3AzO^3 + HO.$$

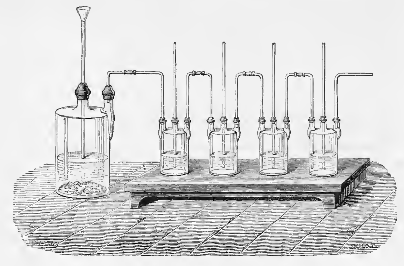


Fig. 100.

Quand la quantité d'eau est peu considérable, c'est-à-dire quand l'acide azotique est concentré, il se forme surtout de l'acide hypoazotique qui communique à la dissolution une teinte brune ; si la proportion d'eau est plus considérable ou, ce qui revient au même, si l'on ajoute de l'eau à l'acide azotique coloré en brun, la liqueur devient successivement jaune, verte et bleue, par suite de la décomposition de l'acide hypoazotique en acide azoteux et acide azotique. En ajoutant une plus grande quantité d'eau, la solution deviendrait incolore parce que l'acide azoteux formé serait décomposé en bioxyde d'azote et acide azotique.

Action du bioxyde d'azote sur les matières organiques. — Le bioxyde d'azote joue le rôle de corps oxydant ; mis à la température ordinaire en présence de corps oxydables, il est sans action apparente. Il est cependant absorbé avec une extrême lenteur et son action ne devient complète qu'au bout de quelques semaines ; cette action s'exerce suivant trois modes distincts qui varient avec la nature des corps employés

1° Dans certains cas, le bioxyde d'azote se trouve remplacé, à la fin de l'expérience, par un volume d'azote égal à la moitié du sien ; il agit alors simplement par son oxygène mis en liberté :

$$AzO^2 = Az + 2O.$$

2° Dans d'autres cas, une partie de l'azote du bioxyde d'azote devient libre et

l'oxygène se porte sur le bioxyde d'azote non décomposé en fournissant de l'acide hypoazotique qui se fixe sur les matières organiques :

$$2AzO^2 = Az + AzO^4.$$

Cette réaction se produit quand on fait réagir du bioxyde d'azote sur l'essence de térébenthine ou sur la benzine ; au bout d'un temps suffisamment long, il reste un volume d'azote égal au quart du volume du bioxyde d'azote employé ;

3° Enfin le bioxyde d'azote, en présence des corps oxydables, peut se décomposer en protoxyde d'azote et en acide azoteux ; cet acide se combine avec la matière organique :

$$2AzO^2 = AzO + AzO^3.$$

Propriétés caractéristiques. — Les propriétés caractéristiques du bioxyde sont :

1° Les vapeurs rutilantes qu'il donne au contact de l'air ; ces vapeurs sont formées, quand l'oxygène fait défaut, par un mélange de bioxyde d'azote, d'acide azoteux et d'acide hypoazotique ; quand l'oxygène est en excès, il ne se forme presque uniquement que de l'acide hypoazotique ;

2° L'absorption de ce gaz par le permanganate de potasse. Il se forme, dans cette réaction, du bioxyde de manganèse et de l'azotate de potasse (M. Terreil) ;

3° Une dissolution concentrée de sulfate de protoxyde de fer peut en absorber plus du double de son volume en se colorant en brun presque noir. L'absorption est lente et exige qu'on la facilite par l'agitation.

Priestley et Davy ont signalé, pour la première fois, cette réaction ; M. Péligot a démontré qu'il se formait, dans ce cas, une véritable combinaison à proportions définies dont la formule est $4(FeO,SO^3) + AzO^2$.

Cette combinaison, soumise à l'action du vide ou de la chaleur, laisse dégager le bioxyde d'azote absorbé.

D'après M. Gay, la quantité de gaz absorbé par le sulfate de protoxyde de fer varie avec la température et la tension du bioxyde d'azote, mis au contact du sel. Ainsi, jusqu'à 8° et sous la pression atmosphérique, la quantité de gaz absorbé fournit une combinaison répondant à la formule $3(FeO,SO^3) + AzO^2$. Si l'opération se fait à la pression atmosphérique, mais à une température comprise entre 8° et 25°, on trouve qu'il y a une moins grande quantité de bioxyde d'azote formé ; il se forme, dans ces conditions, le composé $4(FeO,SO^3) + AzO^2$. Cette combinaison avait déjà été obtenue par M. Péligot. Si l'on porte à la température de 25° les solutions de sel de fer qui ont été saturées de bioxyde d'azote à une température inférieure, il se dégage rapidement du bioxyde d'azote et il se forme le composé $5(FeO,S^3O) + AzO^2$. A une température plus élevée, en chauffant les dissolutions de sulfate de fer saturées de bioxyde d'azote dans un courant d'hydrogène, pour les mettre à l'abri du contact de l'air, on constate que tout le bioxyde d'azote est expulsé et que le sulfate de fer reste inaltéré.

Les combinaisons du sulfate de fer avec le bioxyde d'azote présentent donc un nouvel exemple des phénomènes de dissociation et peuvent être rapprochées des composés obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'argent (M. Gay).

ANALYSE.

Elle peut se faire par les procédés suivants :

1° En faisant détoner du bioxyde d'azote avec de l'hydrogène dans un eudiomètre, il se produit de l'eau et de l'azote :

$$AzO^2 + 2H = Az + 2HO.$$

On fait passer l'étincelle électrique dans un mélange de 100 volumes de bioxyde d'azote et de 100 volumes d'hydrogène ; après le passage de l'étincelle, il ne reste plus que 50 volumes d'azote ; 100 volumes de bioxyde d'azote renferment donc 50 volumes d'azote. Comme l'hydrogène a complètement disparu et qu'il ne s'est formé que de l'eau, il faut en conclure que les 100 volumes d'hydrogène, introduits dans l'eudiomètre, se sont combinés à 50 volumes d'oxygène. Donc 100 volumes de bioxyde d'azote renferment 50 volumes d'azote et 50 volumes d'oxygène.

2° Le bioxyde d'azote, chauffé dans une cloche courbe avec un fragment de potassium, est réduit avec incandescence ; l'oxygène se combine au potassium et l'azote est mis en liberté. Il suffit donc de déterminer préalablement le volume de bioxyde d'azote employé, de mesurer ensuite le volume d'azote qui reste comme résidu, pour obtenir la composition du bioxyde d'azote. Mais ce procédé est peu employé, parce que la réaction est trop vive et surtout parce que le potassium a l'inconvénient d'absorber un peu de bioxyde d'azote ; on préfère avoir recours au sulfure de baryum.



Fig. 101.

On introduit dans une cloche courbe, placée sur le mercure, un volume déterminé de bioxyde d'azote qui a été mesuré préalablement dans une éprouvette divisée. La température et la pression ayant été notées, on a tous les éléments nécessaires pour calculer le volume de gaz qu'on aurait obtenu à 0° et sous la pression normale $0^m,760$.

Le sulfure de baryum étant introduit dans la cloche courbe, on chauffe celle-ci avec une lampe à alcool. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir le gaz et on le transvase dans une éprouvette graduée. On note le volume de l'azote, la température et la pression, et l'on ramène le volume du gaz à 0° et à la pression $0^m,760$. On trouve que le volume d'azote est la moitié du volume du bioxyde d'azote employé. Un volume déterminé de bioxyde d'azote renferme donc la moitié de son volume d'azote ; il ne reste plus à chercher que le volume d'oxygène.

Pour cela, on écrit que le poids du bioxyde d'azote est égal aux poids de l'azote et de l'oxygène qu'il renferme :

$$V\times 1,293\times 1,0390=\frac{V}{2}\times 1,293\times 0,972+x\times 1,293\times 1,1056;$$

V est le volume du bioxyde d'azote; 0,972 est sa densité;

$\frac{V}{2}$ est le volume de l'azote; 1,0390 est sa densité;

x est le volume de l'oxygène.

En prenant V pour unité, l'équation devient :

$$1,0390=\frac{0,972}{2}+x\times 1,1056.$$

Le calcul donne $x=\frac{1}{2}$. Un volume V de bioxyde d'azote est donc formé par la combinaison d'un volume $\frac{V}{2}$ d'azote avec son volume $\frac{V}{2}$ d'oxygène.

L'équivalent en volume de l'azote correspondant à deux volumes, la formule la plus simple qu'on puisse attribuer au bioxyde est AzO^2, formule qui correspond à 4 volumes.

PRÉPARATIONS.

Un grand nombre de réactions permettent d'obtenir du bioxyde d'azote :

1° En faisant réagir, à la température ordinaire, l'acide azotique étendu sur le cuivre :

$$3Cu+4(AzO^5,HO)=3(CuO,AzO^5)+4HO+AzO^2.$$

La réaction s'effectue dans un flacon à deux tubulures, analogue à celui qui est employé pour la préparation de l'hydrogène. Le cuivre étant introduit dans le flacon,

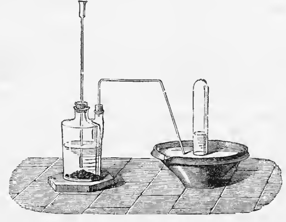


Fig. 102.

on remplit celui-ci aux deux tiers avec de l'eau qui est destinée à modérer la réaction et à dissoudre l'azotate de cuivre qui se forme. L'acide azotique est ajouté avec précaution par le tube à entonnoir; dès que le bioxyde d'azote se dégage, le flacon

se remplit de vapeurs rutilantes, provenant de la combinaison du gaz avec l'oxygène de l'air.

Ces vapeurs se dissolvent dans l'acide azotique; aussi la pression diminue dans l'appareil et l'eau s'élève dans le tube abducteur. Quand tout l'oxygène de l'air a été absorbé et que les vapeurs rutilantes ont disparu, on peut recueillir le gaz. Mais le bioxyde d'azote, ainsi préparé, n'est jamais pur; il renferme toujours du protoxyde d'azote dont la proportion est variable et peut atteindre et même dépasser 10 pour 100.

Il importe, dans cette préparation, de ne pas employer de l'acide azotique concentré, car la température s'élève et le bioxyde d'azote renferme de l'azote et du protoxyde d'azote en assez grande quantité. Pour éviter toute élévation de température, il convient de refroidir le flacon producteur du gaz en le plaçant dans un vase renfermant de l'eau ordinaire. La couleur bleue que prend la dissolution est due à l'azotate de cuivre qui se forme dans la réaction.

L'argent et le mercure, traités par l'acide azotique étendu, fournissent du bioxyde d'azote plus pur que dans la réaction précédente, mais non exempt de protoxyde d'azote :

$$3Ag + 4(AzO^5,HO) = 3(AgO,AzO^5) + 4HO + AzO^2.$$

2° D'après Pelouze, on obtient du bioxyde d'azote pur en chauffant dans un ballon de l'azotate de potasse avec une dissolution de protochlorure de fer dans l'acide chlorhydrique. La réaction s'exprime par l'équation :

$$KO,AzO^5 + 6FeCl + 4HCl = 4HO + 3Fe^2Cl^3 + AzO^2 + KCl.$$

3° En faisant passer lentement du gaz sulfureux dans un ballon légèrement chauffé et renfermant de l'acide azotique d'une densité égale à 1,25, il se dégage du bioxyde d'azote et il se produit de l'acide sulfurique :

$$2HO + 3SO^2 + AzO^5,HO = 3(SO^3,HO) + AzO^2.$$

Si l'acide azotique était plus concentré, on obtiendrait de l'acide hypoazotique.

4° L'oxydule de cuivre (Cu^2O), traité à une douce chaleur par de l'acide azotique étendu, fournit du bioxyde d'azote pur :

$$3Cu^2O + 7(AzO^5,HO) = 6(AzO^5,CuO) + AzO^2 + 7HO.$$

5° D'après M. Berthelot, le meilleur procédé pour obtenir du bioxyde d'azote pur consiste à faire agir peu à peu de l'acide azotique sur une dissolution bouillante de sulfate de protoxyde de fer. Par suite de l'action oxydante de l'acide, le sel de protoxyde de fer est changé en sel de peroxyde et le bioxyde d'azote produit se dégage. On peut opérer la réaction dans un ballon muni d'un bouchon à deux orifices; l'un reçoit un tube abducteur pour laisser se dégager les gaz, tandis que dans le second se trouve fixé un entonnoir, à robinet de verre, de la contenance de 100 grammes environ; c'est dans cet entonnoir que l'on introduit l'acide azotique nécessaire à la réaction.

ACIDE AZOTEUX

AzO^3

Az.	14.	2^{vol}
O^3.	24.	3^{vol}
	38	

Cet acide existe en combinaison avec les bases et forme des sels parfaitement définis, mais jusqu'à présent il n'a pas été obtenu à l'état de pureté absolue. Quel que soit son mode de préparation, il renferme toujours une proportion plus ou moins considérable d'acide hypoazotique.

PROPRIÉTÉS.

L'acide azoteux anhydre constitue au-dessous de 0° un liquide bleu indigo foncé; il bout vers 0° et se décompose partiellement par la distillation en bioxyde d'azote et acide hypoazotique:

$$2AzO^3 = AzO^2 + AzO^4.$$

Mis en présence de l'eau à 0°, l'acide azoteux s'y dissout en proportion sensible et, si la solution n'est pas trop étendue, le liquide conserve une teinte bleue. Cette dissolution est assez stable quand elle est suffisamment diluée; chauffée légèrement, elle laisse dégager du bioxyde d'azote et renferme de l'acide nitrique et un peu d'acide azoteux non altéré. Cette décomposition s'explique par l'instabilité de l'acide azoteux; par suite de l'action de la chaleur, cet acide se dédouble en bioxyde d'azote et acide hypoazotique. Au contact de l'eau, l'acide hypoazotique se transforme en acide azotique hydraté et acide nitreux; celui-ci se décompose à son tour en donnant les mêmes produits de décomposition que précédemment. Au fur et à mesure que la dissolution devient plus étendue et renferme une proportion d'acide nitreux moins considérable, la stabilité de cet acide augmente et l'on arrive, pour chaque température, à une limite où il s'établit un état d'équilibre entre l'acide azoteux et ses produits de décomposition.

En se basant sur des observations spectroscopiques, on avait admis que l'acide azoteux ne peut exister à l'état de vapeur et qu'il se dissocie, à la température ordinaire, en bioxyde d'azote et acide hypoazotique. D'après Lunge, ce fait n'est pas complètement exact; la décomposition de l'acide azoteux n'est jamais complète, elle dépend surtout de la quantité d'air qui se trouve en contact avec la vapeur. L'acide azoteux se dissocie en bioxyde d'azote et acide hypoazotique, et il s'établit un état d'équilibre entre l'acide azoteux et ses produits de décomposition, quand l'oxygène n'est pas en excès; mais si une nouvelle quantité d'oxygène intervient, le bioxyde

d'azote est transformé en acide hypoazotique, l'équilibre est alors rompu et une nouvelle quantité d'acide azoteux est décomposée. Si l'oxygène est en excès, tout le bioxyde d'azote est transformé en acide hyponitrique. On conçoit donc que, suivant la quantité d'oxygène mise en présence, il puisse y avoir du bioxyde d'azote, de l'acide azoteux, de l'acide hypoazotique en proportions variables. La température ne semble pas avoir une grande influence sur la dissociation de l'acide azoteux, car Lunge a constaté l'existence de ce composé à une température de 150°.

Quelques auteurs admettent que l'acide azoteux, en se dissolvant dans l'eau, forme un hydrate dont la composition serait AzO^3,HO. L'existence de ce composé n'est pas démontrée et la persistance de la teinte bleue dans des solutions relativement étendues est, pour certains auteurs, contraire à cette hypothèse.

La dissolution d'acide azoteux joue le rôle d'oxydant en présence des corps avides d'oxygène. Ainsi le sulfate de protoxyde de fer est changé en sel de peroxyde, l'acide sulfureux est transformé en acide sulfurique, etc., l'iode de l'iodure de potassium est mis en liberté. En ajoutant de l'eau amidonnée, on obtient la coloration bleue qui caractérise la présence de l'iode libre. Cette réaction permet de reconnaître des traces d'acide azoteux.

L'urée est oxydée par l'acide nitreux et donne de l'azote, de l'eau et de l'acide carbonique :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right. + 2AzO^3 = 2CO^2 + 4HO + 4Az.$$

On utilise quelquefois cette réaction pour obtenir de l'acide azotique exempt de produits nitreux.

La solution d'acide azoteux désoxyde les corps qui cèdent facilement leur oxygène et se transforme en azotique; tels sont : les acides chromique et iodique, le peroxyde de plomb, le permanganate de potasse. La décoloration du permanganate de potasse est employée pour déceler des traces d'acide nitreux. Les sels d'or et de mercure sont réduits par cet acide à l'état métallique.

L'acide azoteux ou les azotites traités par un certain nombre d'agents réducteurs, notamment l'étain et l'acide chlorhydrique, fournissent de l'hydroxylamine (M. Fremy).

Un certain nombre de corps inertes tels que le sable, le gypse et surtout le charbon décomposent la dissolution d'acide azoteux, il se dégage du bioxyde d'azote et il se produit de l'acide azotique (M. Fremy). Cette décomposition est produite par l'air condensé par le corps poreux, comme il résulte des expériences suivantes. Prenons une dissolution suffisamment étendue d'acide azoteux, elle peut être amenée avec précaution à une température de 15° environ sans qu'il se manifeste de dégagement de bulles de gaz provenant de la décomposition de l'acide, et cette dissolution peut même être conservée intacte pendant un certain temps. Introduit-on dans cette dissolution un corps incapable d'agir chimiquement sur l'acide azoteux, un fil de platine par exemple, il ne se produit aucun dégagement appréciable de vapeurs nitreuses, si le fil de platine a été complètement privé d'air ; mais s'il n'en est pas ainsi, à peine le fil de platine est-il en contact avec la dissolution que des vapeurs nitreuses se dégagent en abondance; l'action s'arrête quand on retire le fil et se

reproduit quand on le replace de nouveau. Le même effet peut être obtenu avec un corps poreux quelconque. Ordinairement, au lieu de se servir d'un fil de platine, on emploie la petite cloche de verre dont s'est servi M. Gernez dans ses expériences sur l'ébullition; on voit, dans ce cas, des bulles de bioxyde d'azote se dégager de l'intérieur de la cloche; ces bulles, en arrivant au contact de l'air, donnent de l'acide hypoazotique. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut avoir soin d'enlever autant que possible l'air qui adhère aux parois du tube de verre. Ces expériences sur la décomposition de l'acide azoteux sont donc semblables à celles que l'on fait avec l'eau oxygénée; dans les deux cas, la décomposition est produite par la présence de l'air.

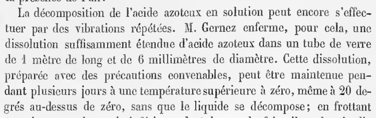


Fig. 103.

La décomposition de l'acide azoteux en solution peut encore s'effectuer par des vibrations répétées. M. Gernez enferme, pour cela, une dissolution suffisamment étendue d'acide azoteux dans un tube de verre de 1 mètre de long et de 6 millimètres de diamètre. Cette dissolution, préparée avec des précautions convenables, peut être maintenue pendant plusieurs jours à une température supérieure à zéro, même à 20 degrés au-dessus de zéro, sans que le liquide se décompose; en frottant énergiquement la partie inférieure du tube, on le fait vibrer longitudinalement de façon à rendre un son intense. L'acide azoteux est alors décomposé et instantanément projeté à plusieurs mètres, avec tous les caractères d'une véritable explosion. Le dédoublement de l'acide azoteux en bioxyde d'azote et acide azotique s'effectue simultanément sur les nombreuses surfaces libres que forme la division du liquide, provoquée par les vibrations; comme, de plus, il résulte des déterminations de M. Berthelot, que l'acide azoteux se décompose avec dégagement de chaleur, l'élévation brusque de température qui résulte de cette décomposition contribue encore à faciliter le phénomène.

Le spectre d'absorption de l'acide azoteux, observé pendant la distillation qui se produit vers 2°, présente 21 raies placées entre les divisions 35 et 71 (50 étant la raie qui correspond au sodium), et 6 bandes plus larges situées du côté du bleu entre les divisions 75 et 90. Mais la production de ces raies et bandes ne s'observe pas simultanément; on aperçoit celles qui sont placées dans la région du rouge quand les vapeurs d'acide hypoazotique sont denses; si celles-ci sont, au contraire, diluées, on voit les bandes situées dans la région du bleu (Luck).

PRÉPARATION.

L'acide azoteux ne peut pas être préparé au moyen des azotites à cause de son extrême instabilité; si l'on verse de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dans la dissolution d'un azotite, il se produit un vif dégagement de vapeurs rutilantes provenant de la décomposition de l'acide azoteux. Cette réaction permet de distinguer les azotates des azotites. On ne connaît pas de procédé permettant d'obtenir l'acide azoteux à l'état de pureté absolue, les modes de préparation suivants le fournissent plus ou moins mélangé d'acide hypoazotique.

1° On ajoute, au moyen d'une pipette terminée par un tube très fin, de l'eau aussi

froide que possible à de l'acide hypoazotique anhydre placé dans un tube de verre, refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant. Les proportions à employer sont 1 partie d'eau pour 2 parties d'acide hyponitrique :

$$2AzO^4 + HO = AzO^5,HO + AzO^3.$$

Le liquide se sépare en deux couches; la couche inférieure, qui renferme l'acide azoteux, est bleu foncé, la couche supérieure est verte. Elle renferme de l'acide azotique hydraté et des produits nitreux. Pour obtenir l'acide azoteux plus concentré, on chauffe très légèrement le tube de verre et on recueille le composé, qui distille dans un récipient refroidi par un mélange réfrigérant. Mais, malgré toutes les précautions possibles, l'acide azoteux se dissocie partiellement par la distillation, il se produit du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique. On ne recueille donc finalement qu'un mélange d'acide azoteux et d'acide hyponitrique :

$$2AzO^3 = AzO^2 + AzO^4.$$

L'acide azoteux le plus pur, obtenu par ce procédé, renfermerait toujours 1/8 d'acide hypoazotique.

2° On peut encore préparer l'acide azoteux en faisant passer, au moyen de gazomètres bien réglés, un courant de gaz composés de 4 volumes de bioxyde d'azôte et de 1 volume d'oxygène, dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant qui abaisse la température à 20° au-dessous de 0°. Le mélange réfrigérant est ordinairement composé de glace et de chlorure de calcium cristallisé. Bien que les deux gaz, bioxyde d'azote et oxygène, se trouvent dans les proportions voulues pour obtenir de l'acide azoteux, il se produit toujours une quantité notable d'acide hypoazotique et le liquide condensé dans le tube en U, au lieu de présenter la couleur bleu indigo, est bleu verdâtre (mélange d'acide hypoazotique et d'acide azoteux).

3° M. Péligot recommande de faire passer du bioxyde d'azote dans de l'acide hyponitrique liquide et refroidi :

$$AzO^4 + AzO^2 = 2AzO^3$$

De l'acide hypoazotique ayant cristallisé était placé dans un appareil à boules de Liebig; on faisait passer dans cet acide hypoazotique un courant de bioxyde d'azote desséché par de la potasse fondue et de l'acide phosphorique anhydre. Les produits de la réaction étaient condensés dans un matras placé dans un mélange réfrigérant; le liquide ainsi obtenu était vert bleuâtre et doué d'une grande volatilité, malheureusement il renfermait une assez forte proportion d'acide hyponitrique.

En soumettant ce produit vert bleuâtre à l'action du bioxyde d'azote en grand excès, on avait espéré obtenir un liquide entièrement bleu; il n'en a pas été ainsi, de sorte que l'action du bioxyde d'azote est nulle quand le mélange renferme une certaine proportion d'acide hypoazotique et d'acide azoteux.

D'après Hasenbach, on obtiendrait de l'acide azoteux plus pur en faisant passer les deux gaz, bioxyde d'azote et acide hypoazotique, dans un tube chauffé (l'auteur n'indique pas à quelle température doit être porté le tube).

4° On a encore recommandé de traiter l'acide arsénieux, l'amidon ou d'autres matières organiques par de l'acide azotique d'une densité égale à 1,35. En conden-

sant les produits, on obtient un liquide verdâtre renfermant un grand excès d'acide hyponitrique. Dans cette réaction, il est important d'employer une cornue spacieuse de verre à cause du boursouflement qui se produit à un moment donné et qui pourrait amener des projections; il est de plus essentiel que l'appareil soit exclusivement en verre. Les vapeurs nitreuses sont généralement desséchées en les faisant passer sur du sulfate de cuivre anhydre.

D'après Lunge, on obtient de l'acide azoteux à peu près exempt d'acide hypoazotique quand on emploie une partie d'amidon ou d'acide arsénieux pour dix parties d'acide nitrique d'une densité variable entre 1,50 et 1,35. Un acide de densité plus faible n'agit pas ou donne du bioxyde d'azote; un acide plus fort donne, surtout avec l'acide arsénieux, d'autant plus d'acide hypoazotique que sa densité est plus élevée.

5° La décomposition par l'eau des cristaux des chambres de plomb fournit, suivant Streiff, de l'acide azoteux pur. Ces cristaux ont pour composition S^2AzO^9 et peuvent être considérés comme résultant de l'union de deux équivalents d'acide sulfurique et d'un équivalent d'acide azoteux :

$$S^2AzO^9 = 2SO^3 + AzO^3.$$

Traités avec précaution par l'eau, ils se décomposent en acide sulfurique et acide azoteux. Pour réaliser cette réaction, Streiff prépare une solution concentrée de ces cristaux en dirigeant un courant de gaz sulfureux sec dans de l'acide azotique fumant refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant. Quand le liquide a pris une consistance sirupeuse, il adapte au ballon un bouchon muni d'un tube à entonnoir à robinet et d'un tube de dégagement.

Le ballon étant toujours refroidi, il introduit de l'eau goutte à goutte et il condense les vapeurs qui se produisent. Il est difficile d'admettre que le gaz qui se dégage soit de l'acide azoteux pur et ne se dissocie pas partiellement en bioxyde d'azote et acide hypoazotique,

ANALYSE.

1° Gay-Lussac a observé que si l'on met en présence d'une dissolution concentrée de potasse 4 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène, il se forme seulement de l'azotite de potasse. La condition, pour qu'il en soit ainsi, est que la vapeur nitreuse qui apparaît un moment dans le mélange soit aussitôt absorbée. Il est donc nécessaire d'opérer avec des tubes suffisamment larges.

Or 4 volumes de bioxyde d'azote renferment 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxygène; l'acide azoteux est donc formé par la combinaison de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène.

2° La composition de l'acide azoteux peut encore se déduire de l'analyse de l'azotite d'argent. On pèse un poids P d'azotite d'argent bien sec et bien cristallisé; ce sel est calciné et fournit un poids p d'argent pur.

On connaît donc la quantité d'argent contenue dans l'azotite d'argent; d'autre part, le poids p d'argent se combine avec p' d'oxygène pour former l'oxyde d'argent. Par conséquent, le poids P d'azotite d'argent renferme un poids $p + p'$

d'oxyde d'argent et le poids $P - (p + p')$ représente le poids d'azote et d'oxygène contenu dans l'acide azoteux.

Il reste à trouver cette quantité d'azote; pour cela, une seconde expérience est nécessaire. On pèse de nouveau un poids P d'azotite d'argent et on le décompose par le cuivre dans un tube de verre; l'azote est recueilli et, connaissant son volume, il est facile d'en déduire le poids p''. La quantité d'oxygène unie à l'azote dans l'acide azoteux est donc

$$P - (p + p' + p'').$$

On trouve ainsi que 100 grammes d'acide azoteux renferment 39gr,8 d'azote et 63gr,16 d'oxygène, résultat qui conduit à donner à ce composé la formule AzO^3.

Le dosage de l'azote dans l'azotite d'argent s'opère de la manière suivante : On prend un tube en verre peu fusible, de 70 à 80 centimètres de longueur et de 1,5 centimètre de diamètre environ. Pour le relier facilement avec un appareil producteur d'acide carbonique, il convient de l'étirer à la lampe à l'une de ses extrémités de façon à présenter un étranglement séparé par une partie étranglée; à l'autre extrémité du tube est adapté un bouchon, muni d'un tube abducteur qui plonge dans une cuve à mercure. On commence par placer dans le tube de la tournure de cuivre, puis on introduit l'azotite d'argent (10 grammes environ) et on achève de remplir le tube avec de la tournure de cuivre. Le tube est entouré de clinquant et l'appareil est disposé sur une grille à analyses organiques.

Le tube AB (page 351, fig. 104) est rempli d'air qu'il faut chasser de l'appareil. A cet effet, on met l'extrémité B, au moyen d'un petit tube en caoutchouc, en communication avec l'appareil producteur d'acide carbonique. Ce gaz chasse l'air et le force à se dégager à travers le mercure; on reconnaît que l'expulsion de cet air est complète en recueillant dans une éprouvette une certaine quantité du gaz qui se dégage, il doit être complètement absorbable par une dissolution de potasse. Quand l'absorption est complète, il est évident que tout l'air a été expulsé de l'appareil et que celui-ci ne contient plus que de l'acide carbonique. La communication entre le tube et l'appareil producteur d'acide carbonique est alors interrompue; on chauffe au rouge d'abord la partie antérieure A du tube et ensuite la partie postérieure B. Quand tout le cuivre est porté au rouge, on chauffe la partie du tube renfermant l'azotite d'argent, ce sel se décompose en argent métallique, oxygène et acide hypoazotique; le cuivre absorbe l'oxygène libre et décompose l'acide hypoazotique en s'emparant de l'oxygène et mettant l'azote en liberté. Cet azote est recueilli sur une éprouvette placée sur le mercure et renfermant une certaine quantité de dissolution concentrée de potasse pour absorber l'acide carbonique. Quand l'azotite d'argent est complètement décomposé, le tube renferme de l'azote qu'il faut faire passer dans l'éprouvette. A cet effet, on remet le tube en communication avec l'appareil producteur d'acide carbonique, ce gaz chasse complètement l'azote du tube; il faut alors mesurer le volume du gaz recueilli. Pour cela, l'azote est transvasé dans une éprouvette graduée sur la cuve à eau et on lit son volume en ayant soin de faire affleurer le niveau de l'eau dans l'éprouvette au niveau de l'eau dans la cuve.

Soit H la pression atmosphérique, t la température au moment où s'effectue

l'observation, V le nombre de centimètres cubes occupés par l'azote, F la tension maximum de la vapeur d'eau à la température t, le poids p de l'azote recueilli est :

$$p = V \frac{H-F}{0,760} \times \frac{1}{1+\alpha t} \times 0^{gr},001293 \times 0,9713$$

AZOTITES.

Les azotites sont représentés par la formule AzO^3,MO ; ils sont tous solubles dans l'eau et cristallisables. On n'indiquera ici que brièvement leurs différents modes de production, la préparation et les propriétés de chaque azotite devant être décrites en détail avec le métal qui lui donne naissance.

1° En chauffant au rouge les azotates de potasse, de soude ou de baryte, il se dégage, dans la première phase de l'opération, de l'oxygène, et les azotates se transforment en azotites :

$$KO,AzO^5 = KO,AzO^3 + 2O.$$

L'opération s'effectue dans une cornue de verre difficilement fusible, ou mieux dans une cornue de grès ; elle est difficile à régler : si l'on ne chauffe pas assez fort, une faible quantité d'azotate de potasse est seulement décomposée ; si l'on chauffe à une température trop élevée, l'azotite se décompose et il se dégage des vapeurs nitreuses, de l'azote et de l'oxygène. Pour séparer l'azotite de potasse de l'azotate non décomposé, on traite par l'alcool, qui dissout l'azotite et laisse l'azotate.

2° Les azotites peuvent encore se préparer en dirigeant des vapeurs nitreuses dans des solutions alcalines de potasse ou de soude. Ces vapeurs nitreuses s'obtiennent en traitant l'acide arsénieux, l'amidon ou d'autres matières organiques par de l'acide azotique d'une densité égale à 1,30 environ. On produit encore facilement ces vapeurs nitreuses en dirigeant de l'acide sulfureux dans de l'acide azotique fumant ; l'acide sulfureux, dans ce cas, est produit d'une manière commode, en chauffant, dans une bouteille qui sert au transport du mercure, du soufre et de l'acide sulfurique. L'acide azotique fumant est placé dans des flacons laveurs à bouchons de verre que l'on trouve actuellement dans le commerce ; on évite ainsi les fuites qui se produisent continuellement avec des bouchons de liège. L'azotite produit est séparé de l'azotate au moyen de l'alcool.

3° L'azotite de baryte se prépare facilement en faisant passer un courant rapide de bioxyde d'azote sur du bioxyde de baryum placé dans un tube de verre que l'on chauffe avec quelques charbons. La réaction se produit avec dégagement de chaleur et de lumière :

$$AzO^2 + BaO^2 = BaO,AzO^3.$$

Le bioxyde d'azote est complètement absorbé par le bioxyde de baryum et l'azotite de baryte produit ne renferme comme impureté que des traces de baryte provenant du bioxyde de baryum non oxydé. Pour débarrasser l'azotite de baryte de la baryte qu'il renferme, on dissout le produit obtenu dans l'eau et l'on fait passer

un courant d'acide carbonique qui précipite le baryte à l'état de carbonate de baryte. L'azotite reste en solution et peut servir à préparer les autres azotites; traité par l'azotate d'argent, par exemple, il laisse précipiter de petits cristaux d'azotite d'argent (Debray).

Pour préparer l'azotite d'ammoniaque avec l'azotite de baryte, il suffit de traiter une solution concentrée de ce dernier sel par du sulfate d'ammoniaque en ayant soin de prendre des proportions exactement équivalentes.

L'opération se fait à froid et la liqueur filtrée est évaporée dans le vide sur la chaux vive, aussi rapidement que possible;

4° Gay-Lussac a observé que le bioxyde d'azote et l'oxygène, mélangés dans le rapport de 1 volume d'oxygène et de 4 volumes de bioxyde d'azote, fournissent seulement un azotite en présence d'une solution concentrée de potasse. M. Berthelot a reconnu que la même réaction se produit, en présence des solutions alcalines concentrées de potasse, soude, ammoniaque et même de l'eau de baryte, quelles que soient les proportions relatives des deux gaz et l'ordre du mélange, à condition d'absorber aussitôt la vapeur nitreuse qui apparaît dans le mélange. Il est donc nécessaire d'employer des tubes suffisamment larges pour faciliter l'agitation.

On peut montrer dans une expérience de cours la formation de l'azotite d'ammoniaque solide par la réaction simultanée du bioxyde d'azote, de l'ammoniaque et de l'oxygène. On fait arriver les trois gaz secs dans une éprouvette refroidie par de très larges tubes qui ne pénètrent pas jusqu'au fond; les trois gaz réagissent aussitôt dans l'éprouvette, mais comme ils ne renferment pas l'eau nécessaire à la constitution de l'azotite d'ammoniaque, de l'azote prend naissance simultanément :

$$AzO^2 + O + AzH^3 = 2Az + 3HO.$$
$$AzO^2 + O + AzH^3 + HO = AzO^3,AzH^4O$$

L'azotite d'ammoniaque solide se condense en abondance dans les parties supérieures de l'éprouvette où réagissent les gaz. Il offre l'aspect d'un sel cristallisé, en petites masses d'apparence cubique, mieux définies que lorsque le sel est obtenu par évaporation spontanée.

5° M. Etard prépare les azotides alcalins en réduisant les azotates de potasse ou de soude par les sulfates correspondants :

$$AzO^5, KO + 2(SO^3, KO) = AzO^3, KO + 2(SO^3,KO).$$

L'opération se fait en fondant au rouge dans un creuset les sels mélangés dans le rapport indiqué par la réaction précédente. Après refroidissement, la masse est pulvérisée et traitée par l'alcool, qui dissout seulement l'azotite formé. Dans le cas où l'on voudrait opérer en grand, la séparation du sulfate et de l'azotite pourrait se faire en utilisant les différences de solubilité des deux sels dans l'eau; le sulfate se déposerait le premier et l'azotite resterait dans les eaux-mères.

6° En traitant à l'ébullition une solution d'azotate neutre de plomb par des lames minces de plomb dans des proportions convenables, on obtient un azotite de plomb $4PbO,AzO^3 + HO$. Ce sel permet d'obtenir l'azotite neutre de plomb; il suffit pour cela de faire passer dans la dissolution un courant d'acide carbonique. Cet azotite neutre de plomb, traité soit par le carbonate de soude, soit par le carbonate de potasse, permet d'obtenir les azotites alcalins.

7° L'azotite d'ammoniaque prend naissanee dans un grand nombre de eirconstanees, telles sont l'oxydation de l'ammoniaque au moyen de l'ozone, du permanganate de potasse, ou au moyen de l'oxygène et de la mousse de platine ou du platine ehauffés, ou enfin dans l'oxydation lente du euivre en présenee de l'ammoniaque et de l'air.

Dans les eours, on réalise ordinairement la produetion de l'azotite d'ammoniaque au moyen d'une expérienee due à M. Kraut.

On fait passer un eourant d'oxygène provenant d'un gazomètre, dans un vase renfermant une solution eoneentrée d'ammoniaque Il est nécessaire que le eourant d'oxygène soit aussi rapide que possible. La dissolution ammoniaeale étant traversée par le eourant d'oxygène, on ehauffe eelle-ei et on suspend à quelque distance du liquide une spirale de platine préalablement ehauffée au rouge. Au bout de quelques instants, la spirale devient incandeseente, et la température s'élevant, l'ammoniaque peut même s'enflammer.

Nous ne donnerons pas les réaetifs de l'aeide azoteux, cette question sera traitée dans la partie de l'*Encyclopédie chimique* réservée à l'analyse.

ACIDE HYPOAZOTIQUE

AzO^4.

Az	14		2
O^4	52		4
	46	Équiv. en vol.	4

Densité à l'état liquide	1,451
Densité de vapeur	1,58
Densité par rapport à l'hydrogène	22,81
Densité théorique	23

Ce eomposé a été déeouvert à la même époque que l'acide azotique, mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien eonnues que depuis les reeherehes de Dulong, de Gay-Lussae et de M. Péligot.

On donne quelquefois le nom d'aeide hyponitrique, de vapeurs nitreuses ou de vapeurs rutilantes à l'acide hypoazetique.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'aeide hypoazotique est liquide à la température ordinaire ; il a une eouleur jaune rouge qui devient de plus en plus elaire à mesure que la température s'abaisse; il eristallise à — 9° en prismes transparents et entre en ébullition à 22°. Il répand à l'air des vapeurs rutilantes, e'est-à-dire d'une eouleur brun orangé ; il

rougit le tournesol, tache la peau en jaune et la désorganise. Il est très dangereux à respirer, ses vapeurs produisent sur les organes de la respiration une inflammation très vive et peuvent même amener la mort.

D'après Dulong, la densité de l'acide hypoazotique liquide est égale à 1,451. La densité de vapeur de ce composé varie avec la température ; en effet, MM. Sainte-Claire Deville et Troost, opérant à diverses températures, ont obtenu les résultats suivants :

Température.	Densité.	Température.	Densité.
26°7	2,65	90°	1,72
35,4	2,53	100,1	1,68
39,8	2,46	111,3	1,65
49,6	2,27	121,5	1,62
60,2	2,08	135,0	1,60
70,0	1,92	154,0	1,58
80,0	1,80	183,2	1,57

Il résulte de ce tableau que la densité de l'acide hypoazotique gazeux diminue continuellement à partir de la température de 26°,7, qui est voisine de son point d'ébullition, et ne devient sensiblement constante qu'à partir de 150°. Ce résultat n'est pas particulier à l'acide hypoazotique, il se présente toutes les fois que la densité de vapeur d'un corps est prise à une température voisine de son point d'ébullition ; dans ces conditions, la vapeur ne se comporte pas comme un gaz parfait, son coefficient de dilatation étant fonction de la température. A partir d'une certaine limite, ce coefficient devient égal à celui des gaz et la densité est alors constante. En examinant le tableau suivant, qui résume les expériences de MM. Deville et Troost, on voit que le coefficient de dilatation de l'acide hypoazotique gazeux est, dans le voisinage de la température d'ébullition de ce composé, beaucoup plus grand que celui de l'air ; il diminue ensuite progressivement et ne devient constant et égal à celui de l'air que vers 150° environ.

Température.	Coefficient de dilatation.	Température.	Coefficient de dilatation.
26°7	0,00888	90°	0,00531
35,4	0,01008	100,1	0,00441
39,8	0,01215	111,3	0,00422
49,6	0,01207	121,5	0,00378
60,2	0,01137	135,0	0,00369
70,0	0,00946	154,0	0,00367
80	0,00781	183,2	0,00367

En déterminant les chaleurs spécifiques moyennes de l'acide hypoazotique gazeux pour des températures comprises entre 27° et 300° environ, MM. Berthelot et Ogier ont constaté que ces chaleurs spécifiques décroissent avec la température, contrairement à ce qui arrive pour tous les gaz composés étudiés jusqu'ici.

Intervalle	Chaleur spécifique moyenne — Pour l'unité de poids.	Pour le poids moléculaire (46 grammes).
27°- 67°	1,625	74,7
27°-103°	1,44	66,5
27°-150°	1,165	51,5
27°-198°	0,858	39,45
27°-253°	0.693	31.9
27°-280°	0, 65	29,8

Le calcul des chaleurs spécifiques moyennes pour des intervalles de température de plus en plus élevés montre que la chaleur spécifique de l'acide hypoazotique gazeux suit une marche singulière, elle décroît d'abord jusque vers 150°, puis devient sensiblement constante de 150° à 250° et, à des températures plus élevées, commence à croître en suivant une marche analogue à celle des gaz formés suivant les mêmes rapports de volume; tels que le protoxyde d'azote, l'acide carbonique, etc.

Intervalle.		Chaleur spécifique moléculaire moyenne.
67°-27°	(40°)	74,7
103-67	(36°)	27,0
150-103	(47°)	57,0
198-150	(48°)	9,1
252-198	(550)	8,9
289-253	(56°)	12,9

Le gaz hypoazotique semble donc rentrer dans la règle ordinaire au-dessus de 150°, c'est-à-dire à partir de la température à laquelle sa densité devient normale; à une température moins élevée son échauffement absorbe des quantités de chaleur beaucoup plus considérables.

Quand on observe la coloration de la vapeur d'acide hypoazotique à différentes températures, on voit que la couleur devient de plus en plus foncée à mesure que la température s'élève; de jaune brun, elle devient rouge brun, puis rouge noirâtre. Ce fait a conduit un certain nombre de chimistes à admettre que la molécule du peroxyde d'azote à basse température dans le voisinage du point d'ébullition présente une condensation qui répond à la formule $Az^2Θ^4$ (Az^2O^8), c'est-à-dire que deux atomes d'azote et quatre atomes d'oxygène sont condensés en deux volumes pour former la molécule $\overline{Az^2Θ^4}$ et occuper le même espace que deux atomes d'hydrogène. A une température plus élevée cette molécule se dissocierait graduellement en deux molécules $AzΘ^2$ (AzO^4) occupant chacune deux volumes. Chaque molécule $AzΘ^2$ (AzO^4) occuperait donc le même espace que la molécule $Az^2Θ^4$ (Az^2O^8), c'est-à-dire que les deux atomes d'azote et les quatre atomes d'oxygène combinés dans $Az^2Θ^4$ (Az^2O^8) et qui occupaient deux volumes à une basse température, en occupent quatre à une température suffisamment éloignée du point d'ébullition de l'acide hypoazotique liquide.

M. Salet a cherché à vérifier cette opinion au moyen d'observations colorimétriques. Il admet que le peroxyde d'azote est incolore à une température à laquelle sa densité de vapeur correspond à $Az^2Θ^4$ (Az^2O^8), et que le peroxyde correspondant à

AzO^2 (AzO^4) est coloré en brun. Grâce aux données fournies par MM. Deville et Troost sur les densités de l'acide hypoazotique gazeux à différentes températures, M. Salet a déterminé la proportion de AzO^2 (AzO^4) existant dans un volume donné d'acide hypoazotique à une température déterminée; il a calculé ensuite, au moyen de son hypothèse, l'intensité de la coloration du mélange de AzO^2 et de AzO^4, et, enfin, au moyen d'un appareil ingénieux, il a déterminé l'intensité de cette coloration. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

La vapeur d'acide hypoazotique donne un spectre d'absorption semblable à celui qui est fourni par l'acide azotique. Il présente 21 raies placées entre les divisions 35 et 71 (50 étant la raie du sodium) et 6 bandes plus larges entre les divisions 73 et 90. Ces bandes sont placées dans la région du bleu.

D'après Brewster, Kundt, Gernez, le peroxyde d'azote liquide ne présente pas le même spectre d'absorption que l'acide hypoazotique gazeux. Les seules bandes visibles dans le spectre d'absorption de l'acide hypoazotique liquide coïncident avec les raies les plus sombres produites par la vapeur ou plutôt avec les variations d'éclairement les plus prononcées; ainsi, à l'endroit où deux raies très foncées se montrent dans le spectre de la vapeur, on aperçoit à travers le liquide un maximum de lumière correspondant à l'intervalle de deux raies, ce qui peut, par un effet de contraste, produire l'illusion de raies brillantes. D'ailleurs, ces raies sont peu nombreuses, car elles ne se montrent à la température ordinaire que dans la région du spectre qui n'est pas entièrement absorbée par la coloration rouge intense du liquide, c'est-à-dire depuis le rouge jusqu'au vert; mais il est facile de constater qu'à basse température, le liquide très peu coloré laisse passer les rayons verts et une partie des rayons bleus, et l'on observe alors un plus grand nombre de raies dont on peut vérifier la coïncidence avec les raies les plus saillantes du spectre solaire.

Cette circonstance a conduit M. Gernez à essayer de diluer l'acide hypoazotique pour obtenir un liquide qui ne fût que peu coloré à la température ordinaire et qui laissât passer toutes les couleurs du spectre et à chercher son action sur la lumière.

Il a reconnu que l'acide hypoazotique se dissout à la température ordinaire, sans altération, dans la benzine, la nitrobenzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc. La seule condition à réaliser pour éviter les décompositions réciproques et obtenir des dissolutions limpides consiste à opérer sur de l'acide hypoazotique privé d'eau et des liquides anhydres. Toutes ces dissolutions présentent les mêmes raies que l'acide hypoazotique liquide; mais on en distingue un plus grand nombre si la dissolution, convenablement étendue, n'absorbe que la région violette du spectre et les raies que l'on observe, tout en restant moins distinctes que celles du spectre d'absorption de la vapeur, forment un système qui s'en rapproche davantage à mesure que l'on opère sur un liquide plus transparent et avec une source plus lumineuse plus intense, telle que la lumière de Drummond.

Il n'en est pas de même d'autres dissolutions dont la coloration est souvent attribuée à la présence de l'acide hypoazotique, celles que l'on obtient, par exemple, en faisant passer du bioxyde d'azote dans de l'acide hypoazotique plus ou moins étendu; aucune d'elles ne produit de bandes d'absorption. L'acide azotique monohydraté, seul ou mélangé avec de l'acide hypoazotique pur, n'en donne pas non plus, même lorsqu'il contient le tiers de son poids d'acide hypoazotique liquide.

De là cette conséquence que l'acide hypoazotique ne se trouverait pas dans ces liquides à l'état de dissolution; mais la combinaison formée est peu stable, car le sulfure de carbone versé dans le mélange enlève l'acide hypoazotique et donne les bandes d'absorption caractéristiques de cette substance.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide hypoazotique est regardé, avec raison, comme le composé le plus stable des oxydes de l'azote. Chauffé dans un tube de verre scellé, vers 500 degrés, pendant une heure, il résiste sans donner le moindre indice de décomposition.

Il est décomposé par une série d'étincelles électriques en ses éléments azote et oxygène, mais cette réaction comporte aussi son inverse; on sait, en effet, que l'étincelle électrique détermine la combinaison de l'azote et de l'oxygène secs en fournissant de l'acide hyponitrique. Il en résulte que si l'on essaye de décomposer un volume déterminé d'acide hypoazotique par une série d'étincelles, la décomposition ne peut s'opérer entièrement, et au bout d'un certain temps, on arrive à un état d'équilibre dans lequel le mélange renferme de l'azote, de l'oxygène et de l'acide hyponitrique. Le même résultat se produit quand on veut combiner l'azote et l'oxygène par une série d'étincelles électriques; on n'arrive jamais à réaliser cette combinaison d'une façon complète mais, au bout d'un certain temps, on arrive à un état d'équilibre final. Les expériences faites jusqu'ici ne sont pas assez nombreuses et assez variées pour indiquer la proportion dans laquelle se trouvent les gaz azote, oxygène et acide hyponitrique au moment où l'équilibre est établi.

L'acide hypoazotique doit être considéré comme un oxydant énergique; il détermine rapidement l'oxydation du soufre et du phosphore. Il est décomposé par les corps réducteurs; ainsi, mis en présence de l'acide sulfhydrique il donne de l'eau, du bioxyde d'azote et un dépôt de soufre :

$$2HS + AzO^4 = AzO^2 + 2HO + 2S.$$

L'acide iodhydrique est de même décomposé par l'acide hypoazotique. L'acide hyponitrique est très corrosif, il détruit la peau en la colorant en jaune; ses vapeurs produisent sur les organes de la respiration une inflammation très vive et peuvent même amener la mort.

En faisant passer un mélange de chlore et d'acide hypoazotique dans un tube chauffé, Hasenbach a obtenu le chlorure d'azotyle, AzO^4Cl. Ce composé résulte donc de l'union de 4 volumes d'acide hyponitrique et de 2 volumes de chlore; c'est un liquide peu coloré, bouillant à $+ 5°$ et facilement décomposable par l'eau :

$$AzO^4Cl + 2HO = HCl + AzO^5,HO.$$

Le brome donne de même avec l'acide hyponitrique le composé AzO^4Br, appelé bromure d'azotyle. Ce composé peut se préparer comme le chlorure d'azotyle par l'action directe du brome sur l'acide hyponitrique à une température élevée, mais il est difficile à obtenir complètement pur. Il se décompose par la distillation.

En faisant de même passer à travers un tube chauffé un mélange de cyanogène et

d'acide hyponitrique, Hasenbach a obtenu un corps cristallisé ; l'analyse de ce corps n'a pu être faite, car il détone avec violence et sans raison apparente.

Avec les acides, l'acide hypoazotique donne lieu à des réactions importantes. Quand on dirige un courant d'acide chlorhydrique sec dans de l'acide hypoazotique, il se forme de l'acide chlorazoteux, de l'acide chlorazotique ou chlorure d'azotyle et de l'acide chlorhydrique :

$$4AzO^4 + 3HCl = 2(AzO^2Cl) + AzO^4Cl + AzO^5,3HO.$$

L'acide chlorazoteux bout à -5° et le chlorure d'azotyte à $+5^\circ$, il est donc possible de séparer ces deux composés par une distillation fractionnée en opérant avec ménagement.

Quand on mélange dans un tube bien refroidi de l'acide sulfureux et de l'acide hypoazotique liquéfiés, il se produit une combinaison cristallisée incolore et un liquide bleu qui semble être de l'acide azoteux anhydre. D'après de la Provostaye, la composition du corps cristallisé serait S^2AzO^9.

Ce composé se forme suivant la réaction :

$$2SO^2 + 2AzO^4 = S^2AzO^9 + AzO^3.$$

Ce corps cristallisé se forme dans la fabrication de l'acide sulfurique, toutes les fois que la vapeur d'eau n'est pas en quantité suffisante ; on lui donne généralement le nom de cristaux des chambres de plomb. Il est décomposé par l'eau en acide sulfurique, acide azotique et bioxyde d'azote :

$$3(S^2AzO^9) + 7HO = 6(SO^3,HO) + AzO^5,HO + 2AzO^2.$$

D'après un certain nombre d'expérimentateurs, les cristaux des chambres de plomb auraient pour composition S^2AzO^9,HO et non S^2AzO^9.

L'acide hypoazotique est absorbé par l'acide sulfurique monohydraté ; au bout d'un certain temps, la solution se prend en masse cristalline.

Les cristaux qui se déposent sont formés de prismes à base carrée, fusibles à 60°.

L'acide hypoazotique liquide s'unit à l'acide sulfurique fumant et donne des cristaux dont la composition est représentée par $SO^3,HO + SO^3,AzO^4$.

L'action de l'eau sur l'acide hypoazotique est très intéressante. En versant de l'eau refroidie à 0° dans de l'acide hypoazotique liquide, il se produit deux couches bien distinctes ; la partie inférieure est bleu indigo foncé et la partie supérieure est ordinairement incolore. On admet que le liquide bleu est de l'acide azoteux, le liquide incolore renferme de l'eau et de l'acide azotique.

La réaction est exprimée par la formule :

$$2AzO^4 + HO = AzO^3 + AzO^5,HO.$$

On a utilisé cette réaction pour la préparation de l'acide azoteux.

Si l'eau n'est pas refroidie à zéro, l'acide azoteux se décompose ; il se dégage du bioxyde d'azote et il reste en dissolution de l'acide azotique et un peu d'acide nitreux non altéré.

D'après M. Berthelot, l'eau et l'acide hypoazotique, en réagissant l'un sur l'autre, donnent naissance, non seulement à de l'acide azotique et à de l'acide azoteux,

mais encore à du bioxyde d'azote. La proportion de ce gaz est variable avec les conditions de contact des deux liquides, eau et acide hypoazotique. Quand le contact s'opère peu à peu, la quantité de bioxyde d'azote formé peut devenir nulle. La réaction serait représentée par la formule :

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5, HO) + AzO^2.$$

L'expérience suivante permet de mettre en évidence que, suivant les cas, l'acide hypoazotique, au contact de l'eau, peut donner de l'acide azotique et de l'acide azoteux, ou les mêmes produits avec du bioxyde d'azote. On verse un peu d'acide hypoazotique liquide dans un tube, fermé par un bout et étranglé à l'autre; l'étranglement est terminé par un entonnoir; le liquide ayant été porté à l'ébullition de façon à chasser l'air et à expulser le liquide autant que possible, le tube est fermé à la lampe. D'autre part, on verse dans un tube semblable, mais beaucoup plus étroit, de l'acide hypoazotique liquide; l'air est chassé, comme précédemment, par ébullition et le tube est fermé, en laissant cette fois un peu de liquide. Après refroidissement, le tube large est ouvert sur l'eau, il se remplit complètement par suite de la transformation totale de l'acide hypoazotique en acides azotique et nitreux. Au contraire, le tube étroit ne se remplit qu'en partie, à cause de la formation de bioxyde d'azote; la présence de ce gaz est facile à manifester, il suffit d'introduire quelques bulles d'air qui donnent naissance, au contact du bioxyde d'azote, à des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique. Quand l'acide hypoazotique et l'eau réagissent peu à peu sur une large surface, il n'y a donc pas production de bioxyde d'azote; mais si l'acide hypoazotique vient en contact avec une trop faible quantité d'eau à la fois, comme cela se produit pour l'acide liquide et l'eau réagissant dans un tube étroit, l'acide azoteux se décompose en partie avec formation de bioxyde d'azote (M. Berthelot).

L'acide hypoazotique, dans son contact avec les bases, n'agit pas comme les acides ordinaires; il se dédouble et donne naissance à un mélange d'azotate et d'azotite. Ainsi, mis en contact avec une dissolution de potasse, il fournit de l'azotite et de l'azotate de potasse :

$$2KO + 2AzO^4 = KO, AzO^5 + KO, AzO^3.$$

Les métaux, potassium, sodium, plomb, mercure, réagissent sur l'acide hypoazotique liquide en dégageant du bioxyde d'azote et en produisant un azotate sans trace d'azotite :

$$2(AzO^4) + M = AzO^5, MO + AzO^2.$$

ANALYSE.

La composition de l'acide hypoazotique a été déterminée en faisant passer la vapeur d'un poids connu de ce composé sur du cuivre chauffé au rouge :

$$AzO^4 + 4Cu = Az + CuO.$$

L'oxygène de l'acide hypoazotique est absorbé par le cuivre et l'azote est recueilli

sur le mercure; connaissant le volume d'azote, il est facile d'en déduire son poids, et, retranchant ce poids du poids d'acide hypoazotique décomposé, on obtient, par différence, la quantité d'oxygène.

Pour faire cette analyse, on procède de la manière suivante. L'acide hypoazotique liquide est introduit dans un tube en U, étiré à ses deux bouts ; après l'introduction du liquide, ce tube est fermé à la lampe à ses deux extrémités. Le tube a été pesé vide on le pèse de nouveau après y avoir introduit le liquide; l'augmentation de poids représente le poids de substance introduite.

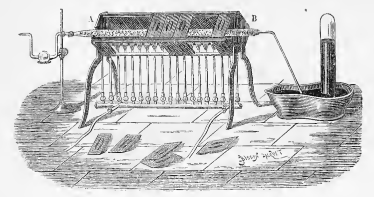


Fig. 104.

Le tube renfermant le cuivre est analogue à ceux que l'on emploie pour les analyses organiques; il est en verre peu fusible et entouré de clinquant; sa longueur est de 70 à 80 centimètres et son diamètre inférieur de 1,5 centimètre environ. A l'extrémité B est adapté un bouchon muni d'un tube abducteur qui permet de recueillir les gaz sur une cuve à mercure; l'autre extrémité A a été attirée à la lampe de façon à présenter un renflement séparé par une partie étranglée. Cette disposition permet de relier plus facilement le tube contenant le cuivre avec le tube en U renfermant l'acide hypoazotique. Le tube en cuivre ayant été disposé sur une grille à analyses organiques, on met le tube AB, au moyen d'un tube en caoutchouc, en communication avec un appareil producteur d'acide carbonique qui chasse l'air de l'appareil. On reconnaît que ce résultat est obtenu quand le gaz qui se dégage du tube est entièrement absorbable par potasse. Le courant d'acide carbonique est alors interrompu et l'ampoule contenant l'acide hypoazotique est adapté au tube AB. Le cuivre est porté au rouge en ayant soin de chauffer progressivement de la partie antérieure B du tube à l'extrémité A; la pointe effilée de l'ampoule est brisée en l'appuyant à faux contre les parois du tube où elle est engagée. L'acide distille immédiatement, sa vapeur se décompose au contact du cuivre, et l'azote, mis en liberté, est recueilli dans l'éprouvette placée sur la cuve à mercure. Comme il reste toujours un peu d'acide hypoazotique non décomposé dans l'ampoule et que le tube AB est rempli d'azote, on fait communiquer l'appareil à dégagement d'acide carbonique à l'autre extrémité de l'ampoule, au moyen d'un tube de caoutchouc. La pointe effilée est brisée, comme précédemment, en appuyant à faux; l'appareil est alors traversé par un courant d'acide carbonique qui entraîne tout l'azote dans

l'éprouvette. L'acide carbonique est aborbé par une dissolution de potasse caustique qui a été introduite préalablement dans l'éprouvette où est recueilli le gaz. Il faut alors mesurer exactement le volume de l'azote recueilli. Pour cela, le gaz est transvasé sur la cuve à eau dans une éprouvette graduée et on note le volume saturé de vapeur d'eau, en ayant soin d'amener le niveau de l'eau dans l'éprouvette au niveau du liquide de la cuve. Désignons par V le volume occupé par le gaz, t sa température, F la tension maximum de la vapeur d'eau à la température t, H la pression barométrique au moment de l'observation, le volume V_0 occupé par le gaz à 0° et sous la pression normale $0^m,760$ est :

$$V_0 = V \times \frac{H-F}{760} \times \frac{1}{1+\alpha t}$$
$$\alpha = 0,00367$$

Le poids de l'azote recueilli est donc :

$$P = V_0 \times 1^{gr},293 \times 0,9713$$

Le poids de l'acide hypoazotique étant connu, le poids d'oxygène est calculé par différence ; on trouve ainsi que l'acide hyponitrique contient :

Azote.	30,43
Oxygène.	69,57
	100,00

ou encore 14 parties d'azote sont combinées à 32 parties d'oxygène, ce qui correspond à la formule AzO^4, qui est la plus simple que l'on puisse admettre.

La formule AzO^4 correspond à 4 volumes de vapeur; en effet, si l'on cherchait à déterminer directement l'équivalent en poids de l'acide hypoazotique en s'appuyant sur cette condition qu'il corresponde à 4 volumes de vapeur, on trouverait le nombre 45,6, voisin du nombre 46 adopté ($Az = 14$, $O^4 = 32$).

V désignant le volume occupé par 1 gramme d'hydrogène, 2 V est le volume occupé par l'acide hypoazotique gazeux, et l'on a :

$$1 = V\,d\,a$$
$$x = 2V\,d'a$$

a est le poids du litre d'air à 0° et $0^m,760$; d la densité de l'hydrogène, d' la densité de l'acide hypoazotique à la température de 150°, où elle est indépendante de la température ; en remplaçant par les nombres, on trouve pour x la valeur :

$$x = \frac{2d'}{d}$$
$$x = \frac{2 \times 1,58}{0,006926} = 45,65.$$

La composition en volumes de l'acide hypoazotique peut se déduire de la considération des densités; en effet, la densité de l'acide hypoazotique (1,58) est égale à la densité de l'oxygène augmentée de la demi-densité de l'azote; 1 volume d'acide hypoazotique renferme donc 1 volume d'oxygène et 1/2 volume d'azote.

PRÉPARATION.

On prépare ordinairement l'acide hypoazotique dans les laboratoires en chauffant jusqu'au rouge l'azotate de plomb, qui se décompose alors en oxygène, oxyde de plomb et acide hypoazotique :



$$PbO,AzO^5 = PbO + AzO^4 + O.$$

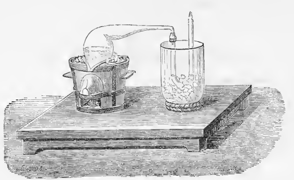


Fig. 105.

L'azotate de plomb employé doit être pur et cristallisé; comme l'humidité empêche l'acide hypoazotique de cristalliser, il importe de débarrasser le sel de l'eau qu'il retient toujours interposée entre ses cristaux. Pour cela, l'azotate de plomb est d'abord finement pulvérisé, pour éviter les projections, et chauffé lentement dans un petit creuset ou dans une capsule de porcelaine. Pendant la dessiccation, il est bon de remuer le sel avec une spatule de platine; on arrête l'opération quand il commence à se dégager des vapeurs rutilantes, indice de décomposition de l'azotate de plomb.

Le sel, ainsi desséché, est introduit dans une cornue de grès ou de verre difficilement fusible; on emploie souvent une cornue de verre ordinaire qui est recouverte extérieurement d'argile. Le col de cette cornue communique avec un tube en U; c'est dans ce récipient que l'acide se condense sous la forme d'une liquide jaune-orange. L'oxygène se dégage par la partie effilée du tube.

Mais, quelque soin qu'on prenne, il est presque impossible de dessécher complètement l'azotate de plomb; aussi l'acide hypoazotique, obtenu par cette méthode, reste-t-il toujours liquide et ne peut cristalliser à — 9° comme l'acide anhydre; pour l'obtenir solide, il faut avoir soin de n'adapter le récipient refroidi à la cornue qu'après avoir laissé dégager une grande partie des vapeurs nitreuses qui entraînent avec elles l'eau retenue par le sel, malgré la dessiccation.

On obtient ordinairement l'acide hypoazotique parfaitement pur en faisant rendre dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant de l'oxygène et du bioxyde d'azote, desséchés complètement au moyen de tubes renfermant des fragments de potasse et de l'acide phosphorique anhydre. On voit alors se déposer dans le récipient des cristaux transparents d'acide hypoazotique qui disparaissent aussitôt qu'il

arrive des traces d'humidité dans l'appareil. Quand la température s'élève au-dessus de 0°, ces cristaux entrent en fusion et ne se solidifient plus qu'à — 23°, par suite d'un phénomène de surfusion (M. Péligot).

Il existe un grand nombre d'autres réactions fournissant de l'acide hypoazotique plus ou moins mélangé à d'autres produits nitreux; telles sont la décomposition par la chaleur de l'acide azotique, des azotites, l'action de l'acide azotique sur l'acide arsénieux, l'amidon et d'autres composés organiques, etc.

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE

AzO^5.

Az	14.	25,92.	2 vol.
O^5	40.	74,08.	5 vol.
	54	100,00	

Ce composé a été découvert et étudié par M. H. Sainte-Claire Deville ; son étude a été reprise récemment par MM. Weber et Berthelot.

PROPRIÉTÉS.

Propriétés. — L'acide azotique anhydre est un corps solide; il se présente en gros cristaux, brillants et incolores, qui peuvent avoir plus de 1 centimètre de côté et dérivent d'un prisme à base rhomboïdale à 4 ou à 6 pans. Il fond entre 29° et 30° et peut éprouver l'état de surfusion ; à l'état solide, sa densité est comprise entre 1,636 et 1,64; elle est plus faible à l'état liquide. Il bout vers 47° en donnant des vapeurs rutilantes dues à une décomposition partielle.

A la température ordinaire, il commence déjà à se décomposer en oxygène et acide hypoazotique, mais la décomposition s'opère avec une extrême lenteur quand le corps est placé dans l'obscurité. A cause de cette décomposition lente, les cristaux d'acide azotique anhydre ne doivent pas être conservés dans des vases fermés à la lampe; on les place dans des flacons à l'émeri, fermés par simple apposition du bouchon, et placés sous une cloche à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. Ils doivent être mis à l'abri de la lumière, car il suffit de quelques rayons de soleil pour déterminer un abondant dégagement d'oxygène et d'acide hypoazotique. L'action chimique de la lumière dans cette circonstance est surtout accélératrice, attendu que la décomposition s'opère d'elle-même, mais avec une extrême lenteur; M. Berthelot, en se plaçant dans des conditions convenables, a pu conserver des cristaux d'acide azotique anhydre, sans altération notable, pendant plusieurs semaines.

Leur décomposition est aussi accélérée par l'élévation de température, mais elle

ne commence à se produire d'une manière bien sensible qu'à une température supérieure à 43°. Cette décomposition se fait avec absorption de chaleur (— 2 calories) et elle n'est pas réversible, car l'acide hypoazotique sec n'absorbe l'oxygène à aucune température.

Le maniement de l'acide azotique anhydre est relativement facile, car ce corps n'est pas explosif ni sous forme solide, ni sous forme gazeuse ; il est formé, en effet, avec dégagement de chaleur à partir des produits normaux de sa décomposition, oxygène et acides hypoazotique ($AzO^4 + O = AzO^5$ gaz, dégage + 2 calories).

Au contact de l'air, les cristaux d'acide azotique anhydre s'évaporent lentement, en répandant d'épaisses fumées blanches ; mais sans avoir le temps de s'hydrater sensiblement et de se liquéfier, sauf dans les temps d'humidité extrême. Ce fait permet de les introduire, sans trop de difficulté, dans des vases bouchés à l'émeri (M. Berthelot).

L'action de l'acide azotique anhydre sur l'eau est différente suivant qu'il est à l'état solide ou liquide. Quand ce corps est liquide, la réaction est extrêmement violente et donne lieu à un grand dégagement de chaleur (AzO^5 liq. + HO liq. = AzO^5,HO liq. et pur dégage + 5^{cal},30). La liquéfaction de l'acide azotique anhydre solide absorbant de la chaleur (54 grammes d'acide azotique AzO^5 en passant de l'état solide à l'état liquide absorbent 4^{cal},14), il en résulte que l'anhydride solide, mis en présence de l'eau, dégage une quantité de chaleur relativement faible 1^{cal},16. Les considérations thermiques permettent donc de se rendre compte des différences d'action sur l'eau de l'anhydride azotique solide ou fondu.

Les métalloïdes très oxydables décomposent l'acide azotique anhydre avec violence. La réaction est très énergique avec le soufre ; il se dépose un sublimé blanc qui paraît être une combinaison d'acide sulfurique anhydre et d'acide azoteux. Le phosphore, mis au contact de l'anhydride azotique, s'enflamme ; avec le charbon, il ne se produit aucune action à la température ordinaire, mais si le charbon présente un point en ignition, il continue à brûler dans la vapeur de l'acide azotique anhydre avec le même éclat que dans l'oxygène.

Les métaux exercent des actions différentes sur l'anhydride azotique, les uns réagissent plus ou moins énergiquement sur lui, les autres restent passifs. Le potassium et le sodium s'enflamment ; le magnésium ne l'attaque que faiblement. Le zinc et le cadmium réagissent sur l'acide azotique anhydre, mais la réaction s'arrête bientôt par suite de la formation d'une couche solide qui préserve l'anhydride du contact du métal. L'aluminium, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'étain, le titane, le bismuth, l'argent, le palladium, l'antimoine, le tellure et le thallium n'exercent aucune action sur l'acide azotique anhydre. Le mercure et l'arsenic sont, au contraire, violemment oxydés (M. Weber).

Un très grand nombre de matières organiques sont attaquées très-vivement par l'acide azotique anhydre ; ainsi avec la naphtaline, la réaction s'opère avec une sorte d'explosion (M. Weber).

L'acide azotique anhydre, mis au contact de l'acide azotique monohydraté, s'y dissout avec élévation de température ; il se forme, dans ces conditions, d'après M. Weber, un nouvel hydrate de l'acide azotique qui sera décrit plus loin.

ANALYSE.

Elle s'effectue par un procédé analogue à celui qui a été décrit pour l'analyse de l'acide hypoazotique. On introduit de l'anhydride azotique dans un tube recourbé, étiré par les deux bouts ; ce tube est d'abord pesé vide, il est pesé ensuite après l'introduction de l'acide ; la différence de poids donne le poids d'acide azotique. Ce tube est mis, par une de ses extrémités, en communication avec un long tube renfermant du cuivre métallique ; on chauffe légèrement le tube renfermant l'acide azotique anhydre, les vapeurs de ce composé sont réduites par le cuivre chauffé au rouge, il se forme de l'oxyde de cuivre et il se dégage de l'azote qui est recueilli sur une cuve à mercure :

$$AzO^5 + 5Cu = 5CuO + Az$$

Le poids d'oxygène contenu dans un poids déterminé d'anhydride azotique s'obtient en faisant la différence entre le poids de ce dernier composé et le poids d'azote recueilli.

Pour les détails de l'opération, nous renvoyons à ce qui a été dit préalablement à propos de l'analyse de l'acide hypoazotique.

PRÉPARATION.

1° L'anhydride azotique a été préparé, pour la première fois, par M. H. Sainte Claire Deville, en décomposant l'azotate d'argent parfaitement desséché par le chlore sec, sous l'influence d'une faible élévation de température ;

$$AzO^5,AgO + Cl = AgCl + AzO^5 + O.$$

L'appareil se compose de plusieurs pièces de verre réunies par des soudures faites à la lampe, ou rodées l'une sur l'autre et reliées hermétiquement ; on ne peut pas employer, dans cette préparation, le liège, le caoutchouc ou toute autre matière organique parce que ces matières seraient rapidement détruites par les vapeurs d'acide azotique anhydre.

Le flacon A renferme de l'acide sulfurique concentré; le ballon B, d'une capacité de 25 litres environ, est rempli de chlore pur et sec. L'acide sulfurique, tombant goutte à goutte dans ce ballon, déplace le chlore ; comme le courant de chlore doit être très-lent, l'appareil est disposé de telle sorte que l'acide sulfurique déplace environ 2 litres et demi de chlore par 24 heures.

Les tubes C sont destinés à achever la dessiccation du chlore ; l'azotate d'argent, récemment fondu et parfaitement desséché, est placé dans un tube en U, ce tube est de fort calibre et peut être chauffé au moyen d'un bain d'eau E. L'acide azotique anhydre qui se produit dans la réaction est condensé dans un tube F qui est plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin.

Le tube de Liebig K renferme de l'acide sulfurique destiné à absorber la vapeur

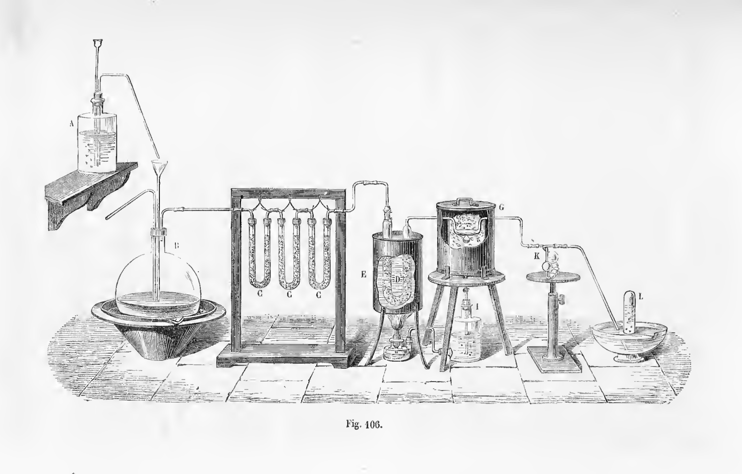


Fig. 106.

d'eau qui pouvait provenir de la cuve L ; cette cuve L renferme une dissolution de potasse destinée à absorber le chlore.

Le tube en U est d'abord chauffé à la température de 95°, car la réaction ne commence qu'à cette température ; il se dégage de l'oxygène et des vapeurs rouges d'acide hypoazotique provenant de la décomposition de l'acide azotique. Quand la réaction est établie, on laisse la température s'abaisser graduellement jusqu'à 60°, où elle doit rester stationnaire. Il se dépose bientôt dans le tube F des cristaux incolores assez volumineux d'acide azotique anhydre ; ce tube F doit être très large pour éviter l'obstruction qui se produirait rapidement. La boule, placée à la partie inférieure du tube, est destinée à condenser l'acide hypoazotique anhydre qui se produit au commencement de la réaction. On pourrait employer, à la place du tube F de la figure, un tube en U très large, muni à sa partie inférieure d'une boule de verre où se condenserait l'acide hypoazotique.

Le procédé de M. Deville est coûteux et difficile à employer, et il a fallu l'habileté consommée de ce savant chimiste pour obtenir l'acide azotique anhydre ; aussi peu de personnes avaient eu l'occasion de voir ce composé avant la publication du procédé de M. Berthelot, qui permet de le préparer facilement.

2° MM. Odet et Vignon ont préparé l'acide azotique anhydre en faisant réagir le chlorure d'azotyle, AzO^4Cl, sur l'azotate d'argent bien sec :

$$AzO^4Cl + AzO^5,AgO = AgCl + 2AzO^5.$$

Leur appareil se compose de trois tubes en U, reliés l'un à l'autre par des soudures faites à la lampe; les deux premiers tubes renferment chacun environ de 140 à 150 grammes d'azotate d'argent et sont chauffés à 60° au moyen de bain-marie. Dans le premier de ces tubes, on fait arriver goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore, il se produit du phosphate d'argent et du chlorure d'azotyle :

$$3(AzO^5,AgO) + PhCl^3O^2 = 3AgO,PhO^5 + 3(AzO^4Cl).$$

Le chlorure d'azotyle produit est un liquide qui bout à + 5° ; les vapeurs de ce chlorure d'azotyle réagissent sur l'azotate d'argent placé dans le deuxième tube, il se produit de l'acide azotique anhydre et du chlorure d'argent :

$$AzO^4Cl + AzO^5,AgO = AgCl + 2AzO^5.$$

Comme le deuxième tube est chauffé à 60°, l'acide azotique anhydre qui se forme, distille et vient se condenser dans le troisième en U qui plonge dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin.

La préparation précédente est une application du procédé indiqué par Gerhardt pour obtenir les acides anhydres. Il consiste à soumettre les sels des acides dont on veut obtenir l'anhydride à l'action du chlorure à radical acide correspondant :

$$\underset{\text{Acétate de potasse.}}{C^4H^3O^3,KO} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^4H^3O^2Cl} = KCl + \underset{\text{Acide acétique anhydre.}}{2(C^4H^3O^3)}.$$

3° M. Weber a indiqué un autre mode de préparation de l'acide azotique anhydre. Il consiste à déshydrater par l'acide phosphorique anhydre l'acide azotique monohydraté. Le mélange est effectué dans un vase de Bohême, entouré d'eau froide ; il

se forme ainsi une sorte de liqueur sirupeuse qui est introduite dans une cornue et soumise à la distillation.

Le produit le plus volatil se sépare en deux couches; on décante la couche supérieure; on la refroidit à zéro, ce qui en sépare encore un peu de l'autre liquide. On place ensuite ce qui reste dans un mélange réfrigérant, l'acide azotique anhydre apparaît en croûtes cristallines. L'eau-mère est décantée et l'on fait refondre et cristalliser les croûtes à plusieurs reprises.

Cette longue série d'opérations délicates et pénibles, sur des matières excessivement volatiles, hygrométiques, corrosives et altérables, n'est pas sans difficulté et abaisse beaucoup le rendement.

4° M. Berthelot a heureusement modifié et simplifié le procédé précédent. Grâce aux perfectionnements qu'il y a introduits, on peut obtenir des quantités notables d'acide azotique anhydre (60 à 70 pour 100 du rendement théorique).

« On refroidit l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO, le plus concentré possible, avec un mélange de glace et de sel; on y incorpore l'acide phosphorique anhydre pulvérulent, par parcelles ménagées, de façon à éviter toute élévation locale de température, laquelle produirait aussitôt de l'acide hypoazotique.

En outre, la température de la masse, mesurée à l'aide d'un thermomètre, ne doit jamais monter au-dessus de zéro. Quand on a ajouté à l'acide azotique un peu plus de son poids d'acide phosphorique, la masse acquiert la consistance d'une gelée. On s'arrête alors, et, à l'aide d'une spatule de porcelaine et d'un entonnoir à bec coupé, on bourre la masse dans la panse d'une cornue tubulée (bouchée à l'émeri), d'une capacité cinq à six fois supérieure. Il ne reste plus qu'à distiller avec une extrême lenteur. La masse tend à se boursoufler; on modère cette action, en plongeant la cornue dans un mélange réfrigérant, chaque fois que la matière tend à déborder. On condense les produits dans des flacons à l'émeri, ou dans des éprouvettes, au sein desquelles le col de la cornue entre à frottement doux. On entoure de glace ces récipients.

L'acide azotique s'y condense en gros cristaux, brillants et incolores, d'abord tout à fait purs. Vers la fin de l'opération, qui dure plusieurs heures, il passe en même temps une petite quantité d'un liquide étranger (acide azoteux-azotique), signalé par M. Weber. En opérant sur 150 grammes d'acide azotique monohydraté, M. Berthelot a obtenu du premier coup près de 80 grammes de cristaux. »

ACIDE AZOTIQUE HYDRATÉ

On donne souvent à l'acide azotique hydraté le nom d'acide nitrique ou celui d'eau-forte.

HISTORIQUE.

Geber, chimiste arabe (de la fin du huitième siècle ou du commencement du neuvième), est le premier auteur connu qui ait décrit un procédé pour préparer

l'acide azotique. « Prenez, dit-il, une livre de vitriol de Chypre (sulfate de cuivre), une livre et demie de salpêtre (azotate de potasse), et un quart d'alun de Jameni; soumettez le tout à la distillation, pour en retirer une liqueur qui a une grande force de dissolution. Cette force est augmentée lorsqu'on ajoute un quart de sel ammoniac; car alors cette liqueur dissout l'or, l'argent, le soufre. » (*De invent. verit., t. XXIII, p. 182, in Alchimia Geberi.*) (Hoefer, *Histoire de la Chimie.*)

Albert le Grand (né en 1195, nommé évêque de Ratisbonne par le pape Alexandre IV en 1259) a décrit avec beaucoup d'exactitude la préparation de l'acide nitrique, qu'il appelle *eau prime*, ou l'eau philosophique au premier degré de perfection; il en indique les principales propriétés, et surtout celle de séparer l'argent de l'or et d'oxyder les métaux. Voici ce qu'il dit dans son traité de chimie (*Theat. chim., t. IV, p.* 957) : « Prenez deux parties de vitriol romain, deux parties de nitre et une partie d'alun calciné; soumettez ces matières bien pulvérisées et mélangées à la distillation dans une cornue de verre. Il faut avoir soin de fermer exactement toutes les jointures, afin que les esprits ne s'échappent pas (*ne spiritus possint evaporari*).

On commence par chauffer d'abord lentement, puis de plus en plus fort. Le liquide ainsi obtenu dissout l'argent (*est dissolutiva lunæ*), sépare l'or de l'argent, transforme le mercure et le fer en chaux (oxydes) : « *aurum ab argento separat, mercurium et martem calcinat, convertit in calces.* »

Il remarque aussi que la dissolution de l'argent, dans cette eau prime, communique à la peau une couleur noire qui s'enlève très difficilement (*tingit cutem hominis nigro colore et difficulter mobili*). C'était le nitrate d'argent.

L'eau seconde était une espèce d'eau régale, faite en mélangeant quatre parties d'eau prime avec une dissolution de sel ammoniac. Elle était destinée à dissoudre l'or (Hoefer).

Raymond Lulle (né à Majorque en 1235), à qui on a attribué à tort la découverte de l'acide azotique, préparait cet acide en distillant un mélange de salpêtre et d'argile. Il lui a donné le nom d'eau forte, qui a été conservé jusqu'à notre époque.

On voit que l'auteur de la découverte de l'acide azotique est encore inconnu, car il ne paraît pas qu'on puisse en faire l'honneur à Geber lui-même, qui ne fait autre chose que d'indiquer une manière de le préparer. Peut-être doit-on faire remonter cette découverte à l'antiquité la plus reculée.

Cavendish a fait connaître, en 1784, les principes constituants de l'acide azotique, et Gay-Lussac, en 1816, en a déterminé la véritable composition.

PROPRIÉTÉS.

L'acide azotique hydraté, aussi concentré que possible, retient 14,29 pour 100 d'eau; dans cet état de concentration, il a pour formule AzO^5,HO :

AzO^5	54	85,71
HO.	9	14,29
	63	100,00

L'acide azotique monohydraté, AzO^5,HO, est un liquide incolore, quand il est

parfaitement pur ; il est odorant et très corrosif. Il bout à 86° et se congèle à —50° ; sa densité à + 20° est égale à 1,540. Il s'évapore lentement à la température ordinaire en donnant d'épaisses fumées blanches ; cette propriété lui a fait donner le nom d'acide azotique fumant ; elle tient à ce que l'acide azotique monohydraté, AzO^5,HO, a une tension de vapeur plus grande, à température égale, que les acides azotiques renfermant de plus fortes proportions d'eau. Il en résulte que, lorsque les vapeurs d'acide monohydraté sont arrivées dans l'air humide et qu'elles se sont combinées avec une nouvelle quantité d'eau, l'acide plus hydraté ne peut rester en entier à l'état de vapeur invisible dans l'air et qu'une portion notable se précipite sous forme de brouillard.

L'acide azotique monohydraté, parfaitement pur et conservé dans l'obscurité, est incolore, mais il se décompose partiellement en eau, oxygène et acide hypoazotique, quand il est soumis à l'action de la lumière. De là, la coloration jaune de l'acide azotique du commerce. La lumière diffuse agit avec lenteur, la lumière solaire produit, au contraire, rapidement la décomposition partielle de l'acide azotique monohydraté. Au commencement de l'exposition de l'acide à la lumière, la décomposition est très active et va en diminuant progressivement ; à partir d'un certain moment, elle devient même nulle. Ce fait résulte de ce que, l'acide azotique monohydraté se décomposant en eau, oxygène et acide hypoazotique, l'eau provenant de la décomposition se combine avec l'acide azotique non altéré et donne un hydrate $AzO^5,4HO$, qui n'est plus altéré par la lumière. Il convient donc, pour obtenir de l'acide monohydraté parfaitement pur, de le préparer à l'abri de la lumière.

La chaleur agit comme la lumière, mais l'action est plus énergique. Ainsi, quand on fait passer des vapeurs d'acide azotique monohydraté dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge ou même à une température moins élevée, il se produit de l'eau, de l'oxygène et de l'acide hypoazotique :

$$AzO^5,HO = HO + AzO^4 + O.$$

Au rouge blanc, l'acide hypoazotique est décomposé et l'on n'obtient plus que de l'eau, de l'oxygène et de l'azote.

Si l'on distille de l'acide azotique, on constate que l'ébullition commence à 86° ; le liquide, recueilli au commencement de l'opération, est plus ou moins coloré en jaune ; il est formé par de l'acide azotique monohydraté, renfermant en dissolution des vapeurs nitreuses. Sous l'influence de la chaleur, il a distillé une certaine quantité d'acide azotique monohydraté, mais une certaine portion de ce composé s'est décomposée partiellement en eau, oxygène et acide hypoazotique. L'eau provenant de la décomposition se combine avec l'acide qui reste dans la cornue et donne un acide plus étendu. En suivant la marche du thermomètre, on constate qu'il marque, pendant un certain temps, 86° ; puis la température s'élève continuellement jusqu'à une température voisine de 123° ; elle reste alors stationnaire. En recueillant à part ce liquide et l'analysant, on reconnaît qu'il renferme une plus grande quantité d'eau que l'acide monohydraté ; il répond sensiblement à la formule $AzO^5,4HO$:

AzO^5	54	60
HO	36	40
	90	100

Cet acide azotique quadrihydraté est le plus stable des hydrates de l'acide azotique. Il prend non seulement naissance dans la distillation de l'acide azotique monohydraté, mais encore dans celle des acides très étendus. Ainsi, si l'on ajoute beaucoup d'eau à l'acide monohydraté, et si l'on soumet ce nouveau mélange à la distillation dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre, le thermomètre marque d'abord environ 100° et reste, pendant un certain temps, stationnaire à cette température. Le liquide qui distille à ce moment est de l'eau pure. La température s'élève ensuite graduellement jusque dans le voisinage de 123° et reste stationnaire jusqu'à la fin de l'opération. Si l'on recueille et analyse le composé qui distille à 123°, on constate que sa densité est moindre que celle de l'acide monohydraté et qu'il renferme environ quatre équivalents d'eau pour un équivalent d'acide azotique; c'est de l'acide azotique quadrihydraté.

Cet hydrate est un liquide incolore, beaucoup plus stable que l'acide monohydraté; il ne se décompose pas sous l'influence de la lumière, ni par des distillations répétées.

Les nombres publiés par les différents observateurs, pour le point d'ébullition et la densité de l'acide azotique quadrihydraté, ne sont pas concordants; ils varient pour le point d'ébullition entre 121° et 128°, et pour la densité entre 1,405 et 1,424. L'analyse de ce même composé ne fournit pas, non plus, des résultats constants; si l'acide azotique quadrihydraté correspondait exactement à la formule $AzO^5,4HO$, il renfermerait 70 pour 100 d'acide azotique monohydraté, AzO^5,HO; on trouve ordinairement qu'il n'en renferme que 68 pour 100. Il ne peut correspondre à la formule $AzO^5,5HO$, car celle-ci exige 63,6 pour 100 d'acide monohydraté. L'acide quadrihydraté renferme donc moins d'acide monohydraté que ne le comporte la formule $AzO^5,4HO$, et plus d'acide monohydraté que ne l'exige la formule $AzO^5,5HO$.

Roscoë a expliqué ces divergences et a montré que les rapports entre l'eau et l'acide azotique monohydraté varient suivant la pression sous laquelle s'opère la distillation. Ainsi, en distillant un mélange d'eau et d'acide azotique sous une pression de 70 millimètres, il a constaté que, quand le point d'ébulition était devenu fixe, le liquide restant dans la cornue renfermait 66,7 pour 100 d'acide monohydraté; sous une pression de 1220 millimètres, la teneur en acide monohydraté était plus considérable : elle était de 68,6 pour 100.

D'après Roscoë, il se produit un phénomène analogue quand on dirige un courant de gaz inerte, par exemple d'air sec, dans de l'acide nitrique renfermant des proportions variables d'eau et maintenu à une température constante. On reconnaît que, pour une température donnée, il s'établit un état d'équilibre entre l'eau et l'acide azotique monohydraté; cette limite atteinte, la composition du résidu ne change plus. Ainsi, en dirigeant un courant d'air sec dans de l'acide azotique plus ou moins concentré et maintenu à la température de 13°, on obtient finalement un liquide renfermant 64 pour 100 d'acide monohydraté; cet hydrate correspond à la formule $AzO^5,HO + 4HO$. Sous l'action du courant d'air, il se vaporise sans altération. A la température de 60°, le liquide renferme 64,5 pour 100 d'acide monohydraté; sa composition est donc à peu près la même que précédemment. Quand la température s'élève, la teneur du résidu en acide monohydraté va en augmentant; ainsi, à 100°, le liquide en renferme 66,1 pour 100.

Weber a obtenu un nouvel hydrate de l'acide azotique $2(AzO^5),HO$ en ajoutant de l'acide azotique anhydre, liquide ou solide, à de l'acide monohydraté pur. L'acide anhydre se dissout avec élévation de température et se combine avec l'acide monohydraté; si l'acide anhydre est en excès, il reste insoluble et surnage à la surface du liquide. En refroidissant vers — 10°, on obtient des cristaux du nouvel hydrate $2(AzO^5)HO$. Ce composé est liquide à la température ordinaire, mais est moins fluide que l'acide monohydraté; il fume à l'air et s'échauffe au contact de l'eau. Il ne peut être distillé sans décomposition; sa densité à + 18° est égale à 1,642 et est, par conséquent, supérieure à celle de l'acide anhydre et de ses autres hydrates. Comme il se décompose à la température ordinaire, il est, de même que pour l'acide azotique anhydre, dangereux de le conserver dans des tubes scellés. Ses propriétés sont intermédiaires entre celles de l'acide anhydre et de l'acide monohydraté.

D'après M. Bourgoin, l'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide azotique a lieu d'après l'équation :

$$AzO^5,4HO = AzO^5 + O^4 + 4H.$$

L'hydrogène se rend au pôle négatif; l'acide azotique anhydre et l'oxygène se rendent au pôle positif. Pendant toute la durée de l'expérience, il se produit un dégagement régulier d'oxygène au pôle positif; il n'y a pas de phénomènes secondaires à ce pôle, à moins qu'il n'y ait production d'une petite quantité d'ozone et d'eau oxygénée; mais les dosages indiquent que cette perturbation est négligeable. L'acide azotique anhydre se combine avec l'eau qu'il rencontre au pôle positif, de sorte qu'il y a concentration de l'acide à ce pôle.

Au début, il se produit un vif dégagement d'hydrogène au pôle négatif; mais ce dégagement gazeux diminue rapidement et cesse même bientôt d'une façon complète. A ce moment le compartiment négatif est rempli de vapeurs nitreuses; des gaz apparaissent ensuite de nouveau et se dégagent bientôt en abondance, mais ils consistent en un mélange de bioxyde d'azote et d'azote. Enfin, en continuant l'expérience pendant un temps suffisant, on constate la présence de l'ammoniaque dans le compartiment négatif. Ces expériences de M. Bourgoin sont intéressantes, parce qu'elles montrent comment l'hydrogène naissant réduit l'acide azotique suivant son degré de concentration.

Action de l'acide azotique sur les métalloïdes. — A l'exception de l'oxygène, du chlore, du brome et de l'azote, tous les métalloïdes décomposent l'acide azotique en s'emparant d'une partie de son oxygène.

L'hydrogène libre décompose l'acide azotique, sous l'influence de la chaleur, comme tous les composés oxygénés de l'azote, en donnant naissance à de l'azote et à de la vapeur d'eau :

$$AzO^5,HO + 5H = Az + 6HO.$$

Sous l'influence de la mousse de platine, légèrement chauffée, l'hydrogène et l'acide azotique donnent naissance à de l'ammoniaque :

$$AzO^5,HO + 8H = AzH^3 + 6HO.$$

L'expérience s'effectue en dirigeant un courant d'hydrogène, provenant d'un appareil producteur, dans un flacon renfermant de l'acide azotique concentré : l'hydrogène, chargé de vapeurs d'acide azotique, traverse un tube renfermant de la mousse de platine. Il se dégage à l'extrémité de la partie effilée du tube de la vapeur d'eau ammoniacale qui bleuit le papier rouge de tournesol.

Quand on introduit de l'acide azotique dans un flacon qui sert à préparer l'hydrogène avec le zinc et l'acide sulfurique étendu, le courant de gaz cesse de se produire et l'on peut constater que la liqueur renferme de l'ammoniaque. On a expliqué ce fait en admettant que, tandis que l'hydrogène ne réduit pas l'acide azotique à la température de cette expérience, l'hydrogène naissant est capable de produire cette réduction ; que, de plus, la formation de l'ammoniaque, c'est-à-dire l'union de l'azote et de l'hydrogène, est due à ce que ces deux corps se rencontrent à l'état naissant. La vérité est bien plus simple, et le phénomène est déterminé par ce fait, qu'il y a dégagement de chaleur à la fois dans l'oxydation du zinc et dans la réduction de l'acide azotique ; si l'on considère la réaction représentée par la formule :

$$10(AzO^5,HO) + 8Zn = 8(AzO^5,ZnO) + AzO^5,AzH^4O + 6HO.$$

La quantité de chaleur dégagée par la formation et la dissolution des corps qui se trouvent au second membre de l'équation surpasse de 570 calories celle qui accompagne la formation et la dissolution de ceux qui figurent au premier ; la réaction s'effectue donc en vertu du principe du travail maximum, sans faire intervenir aucun état particulier des corps qui réagissent.

D'après M. Terreil, les corps réducteurs tels que l'hydrogène naissant, l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux ou les sulfites donnent d'abord avec l'acide azotique de l'acide azoteux ; la transformation en ammoniaque ne se fait ensuite qu'avec une extrême lenteur. Ainsi, si dans un vase contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu on verse de l'acide azotique, on constate que la liqueur décolore la solution de permanganate de potasse, ce qui prouve la présence de l'acide azoteux.

Le soufre, l'arsenic et l'iode décomposent l'acide azotique à une température peu élevée en donnant naissance à de l'acide sulfurique, arsénique ou iodique ; le phosphore réagit violemment sur l'acide azotique concentré, il y a généralement inflammation et explosion. Le charbon décompose à froid l'acide azotique concentré ; quelques gouttes de cet acide versées sur du noir de fumée desséché donnent lieu à une réaction très vive, le charbon devient incandescent et il se dégage de l'acide carbonique et des vapeurs rutilantes.

Nous n'insisterons pas davantage sur les réactions de l'acide azotique sur les métalloïdes, elles seront traitées complètement dans l'histoire de chacun d'eux.

Action de l'acide azotique sur les métaux. — Tous les métaux, sauf le titane, l'or, le platine et les métaux qui l'accompagnent, sont oxydés par l'acide azotique. A l'exception des oxydes d'étain et d'antimoine, les oxydes formés se dissolvent dans l'acide azotique en donnant naissance à des azotates.

Quand l'acide est au maximum de concentration, il n'agit que sur les métaux très oxydables tels que le potassium, le sodium et le zinc. Avec les métaux alca-

lins, potassium et sodium, la réaction est très vive et peut même être accompagnée d'une explosion.

Certains métaux, tels que le fer, le nickel et le cobalt, non seulement ne sont pas attaqués par l'acide azotique concentré, mais encore ne sont plus attaquables par l'acide azotique étendu quand ils ont été immergés dans de l'acide concentré. L'expérience se fait d'habitude avec le fer; on prend un clou, bien décapé, et on le plonge dans l'acide azotique concentré et renfermant même en dissolution des vapeurs nitreuses. Le fer est ensuite placé dans de l'acide azotique étendu, qui d'ordinaire agit sur lui avec la plus grande énergie : il n'est plus attaqué; on dit alors que le fer est devenu passif. Pour lui faire perdre cette passivité, il suffit de frotter sa surface ou de le toucher dans l'acide étendu avec un fil de cuivre, d'argent, de platine ou même de fer qui n'a pas été rendu passif; l'attaque se produit instantanément. On pourrait encore déterminer la réaction en plaçant dans l'acide étendu un corps poreux tel que de la craie ou même en y insufflant une bulle d'air.

D'après L. Varenne, la passivité du fer serait due à la présence continue d'une couche de bioxyde d'azote, qui adhérerait fortement à la surface du métal. Ce chimiste a constaté qu'en immergeant une lame de fer dans de l'acide azotique à 42° Baumé, on observe un dégagement tumultueux de bioxyde d'azote, la surface polie du métal est obscurcie par les bulles de gaz qui y adhèrent; puis, après un temps compris entre trois et vingt secondes, elle devient tout à coup brillante, le dégagement s'arrête et la passivité est déterminée. Cette passivité cesse quand on place le corps dans le vide; on peut d'ailleurs la déterminer directement par un séjour prolongé dans du bioxyde d'azote pur sous une pression considérable.

L'acide azotique concentré n'attaque pas sensiblement les métaux tels que le plomb, le cuivre et l'argent, parce que les azotates qui se produisent étant insolubles dans l'acide concentré, recouvrent, au premier moment, le métal d'une couche mince et le préservent de toute action ultérieure. Cependant, l'action peut être vive quand le métal a une grande surface de contact avec l'acide ; ainsi, en versant de l'acide azotique concentré sur de la limaille de cuivre, il se produit un dégagement abondant de vapeurs nitreuses, mais l'action s'arrête bientôt, par suite de la formation de l'azotate de cuivre qui recouvre le métal d'une couche protectrice.

L'acide azotique étendu réagit avec énergie sur le cuivre ; il se forme de l'azotate de cuivre qui se dissout dans la liqueur, et il se dégage du bioxyde d'azote, plus ou moins souillé de protoxyde :

$$3Cu + 4(AzO^5,HO) = 3(CuO,AzO^5) + 4HO + AzO^2.$$

Quand on laisse la température s'élever, la proportion de protoxyde d'azote qui se produit peut atteindre et même dépasser 10 pour 100; de là, la nécessité de refroidir convenablement les appareils producteurs de bioxyde d'azote.

L'argent et le mercure ne sont pas attaqués par les acides d'une concentration inférieure à $AzO^5,4HO$, à moins qu'on n'élève la température ou qu'on n'ajoute un azotite; traités par l'acide pur et concentré, ils se recouvrent d'une couche blanche ou grise qui arrête la réaction.

Les métaux très oxydables, tels que le fer et le zinc, mis au contact de l'acide étendu, fournissent du protoxyde d'azote presque pur :

$$4Zn + 5AzO^5 + nHO = 4(ZnO,AzO^5) + AzO + nHO.$$

Avec le cadmium, la proportion de protoxyde d'azote formé est moins considérable qu'avec le zinc ; le magnésium donne de grandes quantités de protoxyde d'azote ; le nickel fournit surtout du bioxyde d'azote.

L'étain et l'antimoine ne sont pas attaqués par l'acide azotique concentré, mais si l'on vient à étendre cet acide d'eau, la réaction se produit avec une grande énergie. Il se dépose sous forme, de poudre blanche, de l'acide métastannique ou de l'acide antimonique, et il se dégage du bioyxde d'azote, du protoxyde d'azote et même de l'azote ; on constate en même temps la formation d'azotate d'ammoniaque qui reste dissous dans la liqueur.

La température peut aussi exercer de l'influence sur l'oxydation des métaux par l'acide azotique ; ainsi, si l'on prend des échantillons d'acide azotique à divers degrés de concentration, de densités décroissantes, depuis 1,510 jusqu'à 1,070, et qu'on les place dans des tubes, au milieu de mélanges réfrigérants (glace et sel), on constate que le cuivre se conserve, sans altération sensible, dans tous ces acides. A la température ordinaire, ces acides attaquent tous le cuivre avec plus ou moins d'énergie ; un acide azotique de densité 1,070 ne l'attaque cependant pas à la température de 20 degrés lorsqu'il est bien pur. Mais si l'on fait passer un courant de bioxyde d'azote sur le cuivre recouvert de cet acide, ou mieux si l'on verse quelques gouttes d'une solution concentrée d'azotite de potasse, le cuivre est aussitôt attaqué et, dès que la réaction est commencée, elle se propage pendant plusieurs heures, pourvu que la quantité d'acide et de métal soit suffisante.

La présence d'une certaine proportion de vapeurs nitreuses dans l'acide azotique augmente considérablement les propriétés oxydantes de cet acide. Ainsi l'acide azotique pur très étendu ne réagit pas sur certains métaux ; il les dissout, au contraire, très rapidement dès qu'il contient en dissolution des vapeurs nitreuses. On a déjà constaté précédemment ce fait pour le cuivre, le mercure et l'argent. L'acide azotique, renfermant des produits nitreux, possède la propriété de précipiter l'iode des iodures, le soufre des sulfures, etc. ; il colore en brun les sels de fer au minimum et en vert le cyanoferrure de potassium ; l'acide azotique pur ne produit aucun de ces phénomènes d'oxydation (Millon).

Gay-Lussac a constaté que l'on met un métal, du cuivre par exemple, en contact avec un acide très étendu et tenant en dissolution de l'acide azoteux ; la quantité de cuivre dissoute est proportionnelle à la quantité d'acide azoteux contenue dans la liqueur. Dans ce cas, l'acide azotique n'exercerait pas d'action sur le métal.

Quand l'acide azotique est très étendu, le cuivre et l'argent ne sont plus attaqués, mais avec le zinc il se produit de l'azotate de zinc, de l'azotate d'ammoniaque, et il se dégage du protoxyde d'azote et de l'azote. On a admis souvent que la transformation de l'acide azotique en ammoniaque était due à l'action de l'hydrogène naissant qui aurait réduit l'acide ; M. Deville a étudié avec soin l'action de l'acide azotique étendu sur le zinc, et il a démontré qu'il était absolument inutile de faire intervenir l'hypothèse de l'hydrogène naissant.

« Il établit d'abord que jamais, dans aucune circonstance de température ou de

concentration, l'acide azotique au contact du zinc ne dégage d'hydrogène. Pour cela, il met en contact, à l'abri de l'air, du zinc et de l'acide azotique dissous dans de l'eau bouillie et refroidie dans un courant d'acide carbonique. En opérant avec des liquides dont on fait varier la composition et la température, on constate que les gaz formés qui se dissolvent en partie dans le liquide et qu'on en extrait en le faisant bouillir, sont tantôt du protoxyde d'azote, tantôt des mélanges de ce gaz avec de l'azote et du bioxyde d'azote, et dont les proportions varient avec les conditions de l'expérience. La réaction terminée, on trouve toujours que les dissolutions renferment de l'azotite et de l'azotate d'ammoniaque, mais jamais on ne constate la présence de l'hydrogène dans les produits gazeux. Il est d'ailleurs absolument inutile de le faire intervenir pour rendre compte des produits de la réaction, le dégagement d'azote et de protoxyde d'azote s'expliquant par les réactions suivantes :

$$5Zn + 6(AzO^5,HO) = 5(ZnO,AzO^5) + Az + 6HO$$
$$4Zn + 5(AzO^5,HO) = 4(ZnO,AzO^5) + AzO + 6HO;$$

la formation du nitrate et du nitrite d'ammoniaque par celles-ci :

$$10Zn + 2(AzO^5,2HO) = 10ZnO + AzO^5,AzH^4O$$
$$8Zn + 2(AzO^5,2HO) = 8ZnO + AzO^3,AzH^4O.$$

« Il résulte de là que, sans faire aucune hypothèse, les sels ammoniacaux résultent normalement de la désoxydation partielle de l'acide azotique bihydraté, désoxydation effectuée par le zinc ; on a, en effet :

$$2(AzO^5,2HO) - 10\,O = AzO^5,AzH^4O$$

et

$$2(AzO^5,2HO) - 8\,O = AzO^3,AzH^4O.$$

« De plus, la quantité d'ammoniaque qui prend naissance dans ces différentes réactions est absolument indépendante du degré de concentration de l'acide. M. H. Sainte-Claire Deville a examiné des liqueurs contenant par litre depuis 2 jusqu'à 20 millièmes d'acide azotique anhydre ; il a trouvé 0,825 d'ammoniaque dans un litre de la plus étendue, 0,826 dans la plus concentrée.

On voit donc bien que l'explication de tout ce qui se passe dans ces circonstances est tout à fait exempte de considérations relatives à un état naissant de l'azote, et à plus forte raison de l'hydrogène, ce dernier gaz ne se produisant même pas dans la réaction. » (Ditte, *Encyclopédie chimique*, t. I, p. 829 et 830.)

Action de l'acide azotique sur les matières organiques. — L'acide azotique est un agent puissant d'oxydation auquel peu de substances organiques résistent. Il peut agir de trois manières différentes :

1° Il se combine avec la substance organique en fournissant un sel ; tel est le cas qui se présente quand on fait réagir l'acide azotique étendu sur une amine.

2° Il agit comme oxydant ; c'est son mode d'action le plus fréquent. Ainsi l'indigo est décoloré par l'acide nitrique ; la peau, la plume, la laine, la soie sont colorées en jaune. Le sucre, l'amidon fournissent de l'acide oxalique, etc. L'essence de térébenthine prend feu avec explosion au contact de l'acide azotique concentré ;

l'expérience réussit mieux quand on opère avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique.

3° Il donne des éthers en se substituant à H^2O^2 dans les alcools et des dérivés nitrés, par la substitution du groupe AzO^4 à un équivalent d'hydrogène, avec les carbures, les phénols, les acides, etc.

Exemples :

$$C^4H^4(H^2O^2) + AzO^6H = C^4H^4(AzO^6H) + H^2O^2$$

Alcool éthylique. Azotate d'éthyle.

$$C^{12}H^6 + AzO^6H = C^{12}H^5(AzO^4) + H^2O^2$$

Benzine. Nitrobenzine.

$$C^{12}H^6O^2 + AzO^6H = C^{12}H^5(AzO^4)O^2 + H^2O^2$$

Phénol. Phénol mononitré.

$$C^{12}H^6O^2 + 3(AzOH^6) = C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 + 3H^2O^2$$

Phénol. Acide picrique.

$$C^{14}H^6O^4 + AzO^6H = C^{14}H^5(AzO^4)O^4 + H^2O^2$$

Acide benzoïque. Acide nitro-benzoïque.

En général, pour produire des phénomènes de substitution avec l'acide nitrique, il faut employer celui-ci dans un grand état de concentration. Pour cela, on le mélange avec l'acide sulfurique ; cet acide, en se combinant probablement avec l'eau qui se forme, maintient toujours l'acide azotique au maximum de concentration.

MOYENS DE RECONNAITRE L'ACIDE AZOTIQUE.

La recherche de l'acide azotique est souvent difficile, car cet acide ne forme avec les bases aucun précipité insoluble[1]. On le reconnaît ordinairement par les procédés suivants :

1° L'acide nitrique libre colore en jaune la peau, la soie, les tuyaux de plume, etc.

2° Mêlé avec de l'acide chlorhydrique, l'acide azotique forme de l'eau régale qui jouit de la propriété de dissoudre l'or. On opère ordinairement de la manière suivante : On fait bouillir pendant quelque temps, dans un petit matras, une dissolution d'acide chlorhydrique avec un petit fragment de feuille d'or ; le métal n'est pas dissous, si l'acide employé ne renferme pas d'acide azotique. On ajoute alors la liqueur qui renferme une petite quantité d'acide nitrique, et l'on porte à l'ébullition ; l'or se dissout rapidement.

3° L'acide azotique, chauffé légèrement avec de la tournure de cuivre, donne du bioxyde d'azote qui se transforme au contact de l'air en acide hypoazotique. La coloration rouge jaunâtre caractéristique s'aperçoit nettement en regardant le tube dans la direction de l'axe.

4° L'acide nitrique décolore la solution d'indigo dans l'acide sulfurique de

1. Cependant l'azotate de chrysaniline monacide ($C^{40}H^{17}Az^3, AzO^6H$) est très peu soluble ; ce composé se produit immédiatement, sous la forme d'un précipité cristallin, de couleur rouge rubis, quand on ajoute une dissolution de chrysaniline à une solution d'azotate de potasse. D'après Hofmann, l'azotate de chrysaniline est si peu soluble qu'il peut être employé pour reconnaître l'acide azotique (une solution d'azotate de potasse renfermant 1 gramme d'acide azotique par litre donne un précipité avec un sel de chrysaniline).

Nordhausen. Il convient dans cette réaction, de chauffer légèrement et de n'employer qu'une très petite quantité de sulfate d'indigo. On augmente la sensibilité de ce procédé en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique qui donne du chlore avec l'acide azotique. Ce chlore décolore l'indigo.

5° On prend du sulfate de protoxyde de fer cristallisé réduit en poudre fine, et on en fait une bouillie très claire avec de l'acide sulfurique concentré ; après refroidissement, on ajoute la liqueur qui est soupçonnée contenir de l'acide azotique. Le mélange prend, par l'agitation, une teinte brun noirâtre, s'il y a beaucoup d'acide azotique, et une teinte rougeâtre s'il y en a peu. On peut opérer autrement : au lieu de mélanger les deux liqueurs, on met dans un verre le sulfate de fer et l'acide sulfurique et l'on ajoute avec précaution la liqueur qui renferme l'acide azotique, de façon à ce que les deux solutions ne se mélangent pas. La couche de séparation des deux liquides se colore en rouge pourpre, puis en brun ou en brun rougeâtre.

Au lieu d'employer une bouillie faite avec de l'acide sulfurique et du sulfate de fer, on pourrait mettre dans un verre un cristal de ce sel, ajouter de l'acide sulfurique concentré et verser avec précaution la liqueur renfermant l'acide azotique, de manière à éviter le mélange.

Le cristal se recouvre d'une couche brune, plus ou moins foncée ; elle est d'autant plus intense que l'acide nitrique est en proportion plus grande.

6° Le procédé suivant est d'une très grande sensibilité pour reconnaître des traces d'acide nitrique. On sature d'abord l'acide par un alcali, potasse ou soude, et l'on évapore à siccité ; le résidu est traité par de l'acide sulfurique concentré, renfermant en dissolution une petite quantité de brucine. Il se produit une coloration rouge qui devient jaune plus tard.

7° La narcotine, dissoute dans l'acide sulfurique concentré, est de même colorée en rouge par de petites quantités d'acide azotique ; la réaction est facilitée par une chaleur modérée.

8° On peut encore reconnaître des traces d'acide nitrique en ajoutant à la liqueur à essayer de l'acide chlorhydrique et du ferrocyanure de potassium. On chauffe et on sature par du carbonate d'ammoniaque ; la liqueur filtrée, si cela est nécessaire, donne, après addition de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, une coloration violette ou purpurine.

9° La flamme de l'hydrogène est colorée par l'acide azotique en vert bronzé avec bords orangés.

10° Pour reconnaître des quantités très faibles d'acide azotique, Sprengel recommande le procédé suivant. On neutralise exactement l'acide par de la potasse, de la soude ou les carbonates de ces bases, et on évapore en siccité. L'azotate solide produit est traité par une ou deux gouttes d'une solution renfermant une partie en poids d'acide phénique dissous dans quatre parties en poids d'acide sulfurique pur et concentré et étendu avec deux parties d'eau distillée. On voit apparaître une coloration rouge brun due à la formation d'un dérivé nitré de l'acide phénique. La partie colorée est touchée avec une baguette de verre, préalablement trempée dans une dissolution concentrée d'ammoniaque, il se produit une coloration jaune intense ; quelquefois cette coloration est verte et passagère.

11° A la place de l'acide phénique on peut employer le sulfate d'aniline. On met

dans un verre de montre 1 c.c. d'acide sulfurique concentré et pur, on ajoute ensuite goutte à goutte 1/2 c.c. d'une solution de sulfate d'aniline (10 gouttes d'aniline dans 50 c.c. d'acide sulfurique étendu).

On promène circulairement sur les bords du verre de montre un agitateur, préalablement trempé dans la liqueur qui est soupçonnée renfermer de l'acide azotique. Les deux liquides se mélangent peu à peu; on voit d'abord apparaître, s'il y a des traces d'acide nitrique, sur les bords du verre de montre, un cercle ou des stries rouge incarnat intense. Au bout d'un certain temps, le liquide prend une coloration rosée. En ajoutant un peu plus d'acide azotique, le liquide se colore en carmin. Si l'on n'observe pas toutes ces précautions et si l'on ajoute de l'acide azotique très étendu à la dissolution renfermant le sulfate d'aniline, il se produit d'abord une coloration rouge foncé qui devient peu à peu rouge brun sale. En augmentant la dose d'acide azotique, la couleur devient de plus en plus foncée.

Un certain nombre des réactions précédentes appartenant à l'acide azoteux, on ne doit conclure à la présence de l'acide azotique qu'après s'être assuré, avec l'iodure de potassium et l'amidon, de l'absence de l'acide azoteux.

12° On peut encore reconnaître des traces d'acide azotique en le transformant en acide azoteux.

Pour cela on ajoute à la liqueur du zinc et quelques gouttes d'acide sulfurique; on reconnaît l'acide azoteux formé soit en ajoutant quelques gouttes d'une dissolution de permanganate de potasse qui est décolorée, soit au moyen de l'iodure de potassium et de l'eau amidonnée. Dans le cas où la liqueur renferme de l'acide azoteux, l'iode est mis en liberté et colore en bleu l'amidon.

L'acide azotique est encore réduit à l'état d'acide azoteux en le chauffant avec du zinc en poudre ou mieux avec de l'amalgame de zinc.

13° En évaporant à siccité une solution renfermant des traces d'acide azotique, après neutralisation de cet acide par du carbonate de potasse ou de soude, on obtient comme résidu de l'azotate de potasse. Ce sel, fondu à une chaleur modérée, fournit de l'azotite de potasse; pour reconnaître l'acide azoteux, on traite par l'eau la masse refroidie et on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, de l'iodure de potassium et de l'eau amidonnée. Il se produit la coloration bleue caractéristique.

ÉTAT NATUREL.

L'acide nitrique se trouve à l'état libre ou à l'état d'azotate d'ammoniaque dans l'eau de presque toutes les pluies d'orage. D'après M. Cloëz, on trouve d'ordinaire, dans l'air, de l'acide azotique ou des composés nitrés; la quantité de ces produits varie avec les époques, mais elle est toujours fort petite et, pour en déceler la présence, il faut faire passer une grande quantité d'air dans une solution de carbonate de potasse. On y constate, au bout d'un certain temps, la formation d'azotate de potasse.

A la surface de la terre, il existe de grandes quantités de nitrates de potasse, de soude et de chaux. Ces composés se produisent sans cesse dans les lieux humides et poreux, surtout lorsqu'il s'y rencontre de l'ammoniaque; telle est l'origine des

efflorescences qui recouvrent les enduits, en plâtre mêlé de calcaire, des étables, écuries, caves, celliers et la partie inférieure des murailles, des maisons, etc.

Dans plusieurs pays chauds, notamment dans les Indes et en Égypte, on rencontre des gisements d'azotate de potasse qui recouvrent souvent de très grandes étendues ; ce nitrate forme, à la surface du sol, des efflorescences composées tantôt de cristaux durs, tantôt de fines baguettes, groupées sous formes de houppes.

Dans l'Amérique du Sud, sur la frontière du Chili et du Pérou, il existe des bancs énormes de nitrate de soude qui forment des gisements, analogues à celui du sel gemme. Ce nitrate de soude, appelé salpêtre du Chili, constitue la plus grande partie du salpêtre employé actuellement dans l'industrie. (Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à l'article publié par M. Sorel sur la fabrication industrielle de l'acide azotique. *Encyclopédie chimique,* tome V).

Nous allons faire connaître l'origine de ces composés nitrés.

NITRIFICATION.

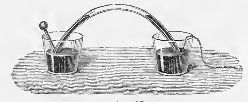
L'acide azotique peut prendre naissance :

1° Par la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène en présence de l'eau ou des bases alcalines ;

2° Par l'oxydation de l'ammoniaque ;

3° Par l'oxydation des matières organiques.

Combinaison directe de l'azote avec l'oxygène. — Cavendish a réalisé, le premier, la synthèse de l'acide azotique en faisant passer une série d'étincelles électriques dans un mélange d'azote et d'oxygène en contact avec de l'eau de chaux. Il remplissait un tube en U de mercure et le renversait sur deux vases qui contenaient aussi de mercure. A la partie supérieure du tube, il introduisait le mélange d'azote et d'oxygène et la dissolution d'eau de chaux. Le mercure de l'un des vases était mis en communication avec une machine électrique et le mercure de l'autre vase communiquait avec le sol au moyen d'une petite chaîne de fer ; après le passage d'un grand nombre d'étincelles, Cavendish a constaté que la dissolution renfermait de l'azotate de chaux. La potasse donne un résultat analogue, mais d'une manière plus rapide.


Fig. 107.

L'expérience peut être disposée autrement : on fait communiquer, au moyen de tiges de platine C et B et de fils D et G, un ballon plein d'air sec avec une machine de Ruhmkorff E, marchant à l'aide de deux éléments de Bunsen ; il se produit, dans cette expérience, des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique (MM. Becquerel et Frémy). Cet acide hypoazotique fournit de l'acide nitrique quand on le met en présence de l'eau ou des bases.

Cette dernière expérience est très importante, car elle explique la présence de

l'acide nitrique dans l'eau des pluies d'orage. D'après Schönbein, l'étincelle électrique ne combinerait pas directement l'azote et l'oxygène, mais produirait de l'ozone qui déterminerait l'oxydation de l'azote.

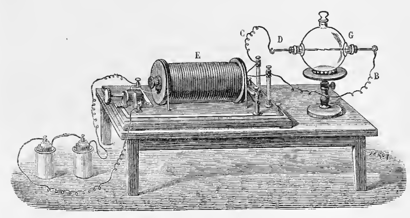


Fig. 108.

La chaleur détermine, comme l'électricité, la combinaison de l'azote avec l'oxygène, car Davy a constaté la formation d'acide azotique en introduisant dans un mélange d'azote et d'oxygène humides un fil de platine qu'il faisait rougir au moyen d'un courant électrique. Quand les gaz sont secs, on obtient de l'acide hypoazotique.

Toutes les fois qu'un phénomène d'oxydation s'opère dans l'air en présence de l'eau ou des bases, l'azote se combine avec l'oxygène en donnant de l'acide azotique, pour ainsi dire par entraînement. Ainsi la combustion de l'hydrogène dans un excès d'oxygène fournit en présence de l'azote des composés nitrés. Dans cette expérience, l'oxygène ne doit pas être dilué par une trop forte proportion d'azote, afin que la température de combustion de l'hydrogène soit suffisamment élevée.

M. Boussingault a établi que, dans la combustion du charbon au contact de l'air, il se forme toujours une petite quantité d'acide azotique ; ce savant admet que cet acide prend naissance dans les combustions lentes des matières organiques qui s'opèrent dans le sol.

La combustion dans l'air de l'alcool, de la cire, des corps gras, des gaz d'éclairage, etc., fournit de petites quantités d'acide nitrique et surtout d'azotite d'ammoniaque (Chevreul, Bence-Jones, Schönbein). Pour constater la présence de ces composés, il suffit de condenser les produits de combustion et de saturer la liqueur par de l'oxyde de plomb.

On reconnaît, par les réactifs ordinaires, l'acide azoteux et azotique. D'après Bence-Jones, l'acide azotique se produirait constamment dans l'économie animale soit par la combustion des matières organiques azotées, soit par celles de l'azote même qui pénètre dans la circulation.

L'oxydation lente du phosphore humide au contact de l'air provoque la nitrification de l'azote. D'après Schönbein, les fumées blanches que le phosphore émet à l'air renferment de l'azotite d'ammoniaque, dû à l'ozone produit par l'oxydation

du phosphore. Il pourrait même se produire de l'acide azotique par suite de l'action ultérieure de l'ozone sur l'acide azoteux.

Quand on laisse de l'eau s'évaporer, goutte à goutte, dans un vase d'argile ou de métal, chauffé à une température élevée, mais inférieure au rouge, les vapeurs condensées renferment de l'azotite d'ammoniaque. On peut réaliser cette expérience en chauffant la cucurbite d'un alambic en cuivre et en y faisant arriver, par un tube plongeant au fond, de petites quantités d'eau pure, qu'on renouvelle au fur et à mesure de la vaporisation (Schönbein).

M. Cloëz a obtenu de l'acide azotique en faisant passer pendant un temps très long (six mois environ) de l'air, débarrassé par la potasse et l'acide sulfurique des vapeurs acides et ammoniacales, sur des matières poreuses oxydables imprégnées de carbonates alcalins.

Ainsi il a constaté la formation sensible de nitrates en employant comme matière poreuse de la brique confectionnée avec une argile renfermant, comme substance oxydable, du sulfure de fer. Avec le biscuit de porcelaine, la ponce concassée ou les os calcinés, on n'obtient pas de traces d'acide nitrique.

Ces expériences de M. Cloëz sont très importantes, parce qu'elles prouvent que l'oxydation d'une matière oxydable peut entraîner la combinaison de l'azote et de l'oxygène.

Il résulte des faits précédents que, non seulement l'azote et l'oxygène se combinent par l'action de la chaleur ou des étincelles électriques, mais encore que leur combinaison peut être provoquée par la combustion lente ou vive d'un autre composé.

Nitrification de l'ammoniaque. — L'oxydation de l'ammoniaque est la source la plus abondante des composés nitrés. Cette oxydation peut se produire sous des influences très variées : l'action de l'oxygène libre, de l'oxygène en présence des corps poreux tels que la mousse et le noir de platine, le concours des corps oxydants ou des ferments organisés. L'ammoniaque en se combinant à l'oxygène fournit, dans ces circonstances, de l'eau, de l'azote et de petites quantités d'azotite et d'azotate d'ammoniaque.

Ces composés se produisent dans la combustion de l'ammoniaque dans l'oxygène pur. L'expérience se fait de la manière suivante : on enflamme à l'orifice d'un flacon, contenant de l'oxygène, un jet de gaz ammoniac s'échappant d'un tube abducteur effilé ; le tube est ensuite placé dans le flacon et la combustion de l'ammoniaque continue avec production d'une flamme blanche. En condensant les produits de la combustion, on constate la formation de très petites quantités d'azotate et d'azotite d'ammoniaque.

On réalise plus facilement la combustion de l'ammoniaque en opérant en présence du platine. Un courant rapide d'oxygène, provenant d'un gazomètre, est dirigé dans une dissolution chaude et concentrée d'ammoniaque, au-dessus de laquelle on peut suspendre une spirale de platine. Cette spirale est d'abord chauffée au rouge sombre et placée ensuite au-dessus de la solution ammoniacale, elle devient bientôt incandescente et est enveloppée de vapeurs blanches d'azotite d'ammoniaque. Au bout d'un certain temps, la température est suffisamment élevée pour que le mélange s'enflamme ; on arrête la combustion et en replaçant la spirale

au-dessus du vase, on observe les mêmes phénomènes que précédemment (Kraut).

L'oxydation de l'ammoniaque est plus complète quand on fait passer un mélange d'oxygène et de gaz ammoniac sur de la mousse de platine légèrement chauffée :

$$AzH^3 + 8O = AzO^5,HO + 2HO.$$

L'expérience est ordinairement disposée de la manière suivante : on dégage un courant d'oxygène, provenant d'un gazomètre ou d'nn appareil producteur, dans un flacon contenant une dissolution d'ammoniaque. Le mélange des deux gaz traverse ensuite un tube effilé par un bout et contenant de la mousse de platine que l'on chauffe légèrement avec une lampe à alcool (M. Kühlmann). Quand la dissolution ammoniacale est concentrée et le courant d'oxygène peu rapide, il se produit d'épaisses fumées blanches d'azotate et d'azotite d'ammoniaque. On peut constater la ormation de ces composés en disposant à la suite du tube contenant la mousse de platine nn tube abducteur que l'on fait plonger dans un vase rempli d'eau. L'azotate et l'azotite d'ammoniaque s'y condensent bientôt en quantité suffisante pour qu'on puisse les reconnaître par les réactifs ordinaires. Si la dissolution ammoniacale est très étendue et si le courant d'oxygène est rapide, les vapeurs qui se dégagent sont acides, elles renferment de l'acide azotique libre dont il est facile de constater la présence au moyen de papier bleu de tournesol.

Quand on fait passer le mélange d'ammoniaque et d'oxygène dans nn tube de porcelaine chauffé au rouge et ne renfermant pas de mousse de platine, il se forme de l'acide hypoazotique ; mais la décomposition est beaucoup moins rapide et plus faible que dans l'expérience précédente.

La nitrification de l'ammoniaque se produit encore quand on fait passer un mélange d'ammoniaque et d'air sur de la craie imprégnée d'une solution de potasse caustique et chauffée à une température de 100° environ, il se forme rapidement de l'azotate de potasse (M. Dumas).

L'oxydation de l'ammoniaque peut se produire à la température ordinaire. Ainsi en exposant à l'air du noir de platine, imbibé d'une solution concentrée d'ammoniaque, il se forme, au bout d'un certain temps, de l'azotite d'ammoniaque (Schönbein).

Un mélange d'ammoniaque et d'oxygène passant sur du phosphore humide donne naissance à de l'azotate et de l'azotite d'ammoniaque. Ces mêmes composés se produisent quand on place dans un vase de verre une dissolution ammoniacale et un morceau de phosphore qui ne soit immergé qu'incomplètement. Le phosphore s'oxyde en même temps que l'ammoniaque se transforme en composés nitrés. Cette oxydation de l'ammoniaque serait, d'après Schönbein, due à la production d'ozone.

Le cuivre ou le sous-oxyde de cuivre, arrosé d'ammoniaque, produit sous l'influence de l'oxygène de l'air, de l'azotite d'ammoniaque ; c'est même à la formation de ce dernier sel qu'est due la solubilité de l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque, cet oxyde n'étant pas soluble dans l'ammoniaque pure (MM. Péligot et Schönbein). Dans cette réaction, l'oxygène de l'air exerce deux actions différentes : il oxyde d'une part le cuivre et d'autre part l'ammoniaque :

$$AzH^3 + 6O = AzO^3 + 3HO$$
$$Cu + O = CuO.$$

Les corps oxydants déterminent plus facilement que l'oxygène libre la nitrification de l'ammoniaque. Ainsi l'ozone humide réagissant sur le gaz ammoniac donne des fumées blanches qui renferment de l'azotate et de l'azotite d'ammoniaque.

Il se produit des composés nitrés quand on fait passer du gaz ammoniac humide sur du peroxyde de fer ou du bioxyde de manganèse fortement chauffés. Le sulfate d'ammoniaque ou l'ammoniaque, traités par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, de bichromate de potasse, ou de bioxyde de baryum, fournissent de l'acide azotique. Il en est de même quand on fait réagir du bioxyde de plomb sur du sulfhydrate d'ammoniaque (Kühlmann).

Le permanganate de potasse en solution oxyde également l'ammoniaque; il se forme de l'azotate de potasse et un hydrate brun d'oxyde de manganèse. On facilite la réaction par la chaleur ou par la présence de l'éponge de platine.

Nitrification des matières organiques azotées. — La putréfaction des matières organiques azotées fournit de l'ammoniaque qui se transforme en acide azotique sous l'influence de l'oxygène de l'air, de l'humidité et des corps poreux. Telle est l'origine des azotates qui recouvrent les murs des étables et des écuries.

Les composés organiques azotés peuvent d'ailleurs être oxydés directement; ainsi l'ozone, agissant sur ces substances, peut fournir de l'acide azotique; cet acide se produit encore quand on chauffe de la gélatine avec un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse.

Un mélange de cyanogène et d'oxygène, dirigé sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, donne des vapeurs rutilantes.

MM. Cloëz et Guignet ont pu transformer l'azote de presque toutes les substances organiques azotées en acide azotique au moyen du permanganate de potasse.

Il résulte de ces faits que les composés organiques azotés peuvent fournir de l'acide azotique soit en s'oxydant directement, soit en se décomposant d'abord en ammoniaque qui se transforme ensuite en acide azotique.

Expériences de MM. Schœsing et Müntz. — A la suite des expériences de M. Kühlmann sur l'oxydation de l'ammoniaque par l'oxygène de l'air sous l'influence de la mousse de platine, on avait cru pouvoir expliquer, par une action analogue, la formation des azotates dans la nature. On admettait que l'ammoniaque, provenant de la putréfaction des matières organiques azotées ou de toute autre cause, se transformait en acide azotique sous l'influence de l'oxygène de l'air, de l'humidité et des corps poreux. En partant de ces principes, on établit des nitrières artificielles dans lesquelles on cherchait à réaliser les conditions suivantes :

1° Présence de matières susceptibles de fournir les éléments de l'acide azotique: sels ammoniacaux, substances azotées végétales et animales;

2° Présence de certaines bases, destinées à accélérer la formation de l'acide azotique, en se combinant avec lui: en première ligne figurent les alcalis, ensuite la chaux et la magnésie;

3° Concours d'une certaine humidité dans les masses, de manière à ce que les matières ne soient ni trop sèches, ni trop mouillées;

4° Température de 15° à 20° dans la masse. La nitrification se ralentit beau-

coup dans le voisinage de zéro et disparaît complètement à une température plus basse;

5° Emploi de matériaux assez poreux afin que l'air puisse circuler suffisamment dans la masse.

Les nitrières artificielles, ainsi établies, n'ont pas donné tous les résultats que l'on espérait; leur marche était assez capricieuse, tandis que dans les unes on obtenait des rendements considérables en azotates, dans les autres, au contraire, la formation des sels était relativement faible. Ces irrégularités tenaient surtout à une connaissance imparfaite de la théorie de la nitrification ; dans des expériences récentes, MM. Schlœsing et Müntz ont établi que la nitrification de l'ammoniaque dans le sol s'opère par l'intermédiaire de ferments organisés, comme le démontre l'expérience suivante :

On remplit un large tube de verre de 1 mètre de large avec 5 kilogrammes de sable quartzeux, calciné au rouge et mêlé avec 100 grammes de calcaire en poudre. Le sable fut arrosé chaque jour avec une dose constante d'eau d'égout, riche en composés ammoniacaux et azotés, et calculée de manière que le liquide mît huit jours à descendre dans le tube. Pendant les vingt premiers jours, aucune apparence de nitrification ne se produisit, et la proportion d'ammoniaque dans l'eau ainsi filtrée demeura invariable ; puis le nitre parut, et, sa quantité croissant très vite, on constata bientôt que l'eau d'égout, à la sortie de l'appareil, ne contenait plus trace d'ammoniaque.

Si dans ces expériences, les matières organiques et l'ammoniaque avaient été brûlées par l'oxygène agissant directement et sans intermédiaire, on se demande pourquoi la combustion aurait attendu vingt jours de préparation avant de commencer. Ce retard se conçoit mieux dans l'hypothèse de ferments organisés qui ne pouvaient agir, évidemment, qu'après l'ensemencement fortuit et le développement de leurs germes.

Il restait à isoler le ferment nitrique et à étudier les conditions de son développement. MM. Schlœsing et Müntz ont employé, pour cela, de l'eau d'égout clarifiée ou des dissolutions alcalines étendues contenant les matières minérales nécessaires, un sel ammoniacal, de la matière organique. Ces liquides étaient parfaitement limpides et le microscope n'y faisait apercevoir aucun germe organisé ; on portait ces dissolutions à une température de 110° pour détruire les germes qui auraient pu s'y trouver. Cela fait, on introduisait dans ces liqueurs une trace de terreau et on facilitait l'accès de l'oxygène atmosphérique soit en y faisant passer un courant d'air pur, soit en étalant le liquide sous une faible épaisseur en présence d'air filtré ou calciné. En opérant à une température convenable, on constatait, au bout de peu de jours, la formation de nitrates. A ce moment, le liquide était examiné au microscope et on voyait, à côté de rares infusoires, d'abondants corpuscules, paraissant légèrement allongés et de dimensions très faibles. Ces corpuscules punctiformes constituent, d'après MM. Schlœsing et Müntz, le ferment nitrique.

En se servant de liquides en voie de nitrification c'est-à-dire renfermant ces corpuscules pour ensemencer d'autres milieux stériles et observant les précautions nécessaires pour obtenir les meilleurs rendements, on obtient des liquides dans lesquels se produisent rapidement des nitrates. Dans ces liqueurs, on ne découvre

pas au microscope d'autre organisme que les corpuscules dont nous avons parlé précédemment.

Ces corpuscules, placés dans des milieux renfermant les produits nécessaires pour fournir de l'acide azotique, se multiplient d'abord avec lenteur ; aussi la nitrification est-elle peu active au début d'un ensemencement et va en augmentant progressivement. Ils paraissent se multiplier par bourgeonnement et on les voit fréquemment sous la forme de globules accolés deux par deux.

Une température de 100°, maintenue pendant dix minutes, tue infailliblement le ferment nitrique ; il suffit même d'une température moins élevée (90°) pour arrêter son action.

Dans les milieux liquides, il ne paraît pas résister à la privation d'oxygène prolongée trop longtemps.

La dessiccation, même opérée à la température ordinaire, lui est défavorable. Du terreau, siége d'une nitrification énergique, peut devenir complètement stérile après s'être desséché par l'exposition à l'air, et cette stérilité peut persister même lorsqu'on provoque les conditions les plus avantageuses de la nitrification.

Lorsque les milieux sont riches en matières organiques, le ferment nitrique a pour principaux ennemis le *mucor*, dont le développement arrête la formation du salpêtre ; mais il reprend généralement sa fonction lorsque le champignon a épuisé son action et dépérit.

Le ferment nitrique est très répandu ; la terre végétale est le milieu qui lui est le plus favorable. Il est rare de trouver une particule de terre arable qui soit impropre à l'ensemencement

Les eaux d'égout et, en général, les eaux contenant des matières organiques sont riches en ferment nitrique ; celui-ci contribue à les purifier.

Il existe dans les eaux courantes, mais pas toujours en grand nombre ; il paraît s'attacher de préférence à la surface des corps solides, et on le trouve abondamment dans la vase du fond.

Il n'existe pas normalement dans l'air ; en effet, on n'a jamais obtenu l'ensemencement de ballons stériles en y laissant rentrer l'air ordinaire, ni en y introduisant la poussière retirée de plusieurs mètres cubes d'air ou celle déposée à la surface d'objets placés au-dessus du sol ou retirée des eaux pluviales.

L'absence du ferment nitrique, vivant dans l'atmosphère, s'explique peut-être par sa résistance limitée à la dessiccation (Schlœsing et Müntz).

Les vapeurs de chloroforme arrêtent momentanément ou détruisent à tout jamais l'activité des ferments organisés, suivant la durée de leur influence. MM. Schlœsing et Müntz ont établi que le ferment nitrique était, comme les autres ferments organisés, sensible aux vapeurs de chloroforme et qu'on pouvait, suivant la durée de l'expérience, suspendre la nitrification pendant quelque temps ou l'arrêter pour toujours. Ce résultat est important car il permet de classer le ferment nitrique parmi les ferments organisés.

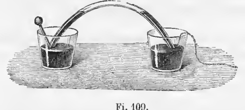
MM. Schlœsing et Müntz ont encore montré, par les expériences suivantes, que la porosité, qui était mise au nombre des conditions de la nitrification, n'est pas nécessaire à la formation des nitrates. De grands tubes verticaux remplis avec des billes en calcaire compact, ou avec du gravier siliceux roulé et poli par les eaux, ont reçu une dose journalière composée d'eau d'égout ou d'une dissolution com-

posée avec du sucre, aliment carboné, du sulfate d'ammoniaque, aliment azoté, des phosphates et sulfates de potasse et de chaux. Ces liquides ont parfaitement nitrifié; cependant ni les billes, ni le gravier poli, ne sont des corps poreux.

L'expérience suivante est plus décisive : on met de l'eau d'égout dans un flacon avec $0^{gr},50$ environ de carbonate de chaux et on y fait passer continuellement de l'air filtré sur du coton glycériné ; on constate qu'après quelques semaines la totalité de l'ammoniaque a disparu pour faire place à des nitrates. L'expérience peut ne pas réussir toujours ; l'eau d'égout contient, en effet, une foule d'espèces d'organismes entre lesquels se livre une bataille pour la vie qui peut être fatale au ferment nitrique. Mais la nitrification se produit toujours quand l'eau d'égout, préalablement clarifiée par l'alun et filtrée, a reçu une parcelle de terreau, véhicule du ferment (M. Schlœsing et Müntz).

COMPOSITION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

Cavendish a réalisé pour la première fois, en 1784, la synthèse de l'acide azotique en faisant passer une série d'étincelles électriques à travers un mélange de 3 volumes d'azote et de 7 volumes d'oxygène, en contact avec de l'eau de chaux. Il remplissait de mercure un tube présentant la forme d'un V renversé et le disposait de telle sorte que les deux extrémités ouvertes plongeaient dans deux verres séparés, contenant du mercure. Il faisait passer à la partie supérieure du tube le mélange d'azote et d'oxygène et de l'eau de chaux ; le mercure de l'un des verres était mis en communication avec une machine électrique et le mercure de l'autre communiquait avec le sol au moyen d'une petite chaîne de fer. Après le passage d'un grand nombre d'étincelles électriques il observa que le volume avait diminué presque complètement. La dissolution alcaline renfermait de l'azotate de chaux. En employant une dissolution de potasse à la place de l'eau de chaux, on obtient un résultat analogue, mais d'une manière plus rapide. Cette expérience démontre simplement que l'acide azotique est formé par la combinaison de l'azote avec l'oxygène, mais elle ne donne que d'une manière approchée les proportions suivant lesquelles les deux gaz se combinent.



Fi. 109.

La composition exacte de l'acide azotique a été déterminée en 1816 par Gay-Lussac. Il fit passer dans un tube très étroit placé sur la cuve à eau 4 volumes de bioxyde d'azote et 5 volumes d'oxygène. L'expérience fut abandonnée à elle-même et, au bout de quelques minutes, il put constater qu'il ne restait dans l'éprouvette que 2 volumes de gaz, formés par de l'oxygène pur. L'eau était devenue fortement acide et elle contenait de l'acide azotique pur sans trace d'acide nitreux.

Quatre volumes de bioxyde d'azote s'étaient donc combinés à trois volumes d'oxygène pour former de l'acide nitrique. Or, la composition du bioxyde d'azote étant connue, 4 volumes de ce gaz renfermant 2 volumes d'oxygène et 2 volumes d'azote,

Gay-Lussac en a conclu que l'acide azotique est nécessairement formé de 2 volumes d'azote et 5 volumes d'oxygène.

Dans cette expérience, il importe que l'oxygène soit en excès; s'il n'en était pas ainsi, l'eau renfermerait un mélange d'acides azoteux et azotique. Pour reconnaître qu'il ne s'est pas formé d'acide azoteux dans l'expérience de Gay-Lussac, il suffit d'ajouter à la liqueur des traces d'une solution de permanganate de potasse. Cette solution n'est pas décolorée; elle le serait immédiatement si le liquide renfermait une petite quantité d'acide azoteux.

Connaissant la composition en volumes de l'acide azotique, il est facile d'en déduire la composition en poids, mais il est plus exact de l'obtenir par l'analyse de l'azotate de plomb ou de l'azotate d'argent.

Composition en poids. — Elle se détermine de la manière suivante :

1° On détermine le poids p d'acide azotique anhydre contenu dans un poids déterminé P d'azotate de plomb anhydre;

2° On évalue la quantité p' d'azote contenu dans ce poids P d'azotate de plomb. La différence $P-p'$ représente le poids p'' d'oxygène qui est combiné à l'azote dans un poids p d'acide azotique anhydre.

Pour déterminer le poids d'acide azotique anhydre contenu dans un poids déterminé d'azotate de plomb, on peut employer l'un des deux procédés suivants :

1° On pèse exactement de l'azotate de plomb, bien pur et bien sec, et on calcine ce sel avec précaution dans un creuset de porcelaine, qui a été pesé préalablement; sous l'influence de la chaleur, le nitrate de plomb se décompose en oxyde de plomb, oxygène et acide hypo-azotique :

$$PbO,AzO^5 = PbO + AzO^4 + O.$$

Le creuset est pesé après calcination; son augmentation de poids fournit la quantité d'oxyde de plomb contenu dans l'azotate employé. Par différence, on a le poids d'acide azotique anhydre. Mais ce procédé ne donne pas de très bons résultats, car il est difficile d'avoir du nitrate de plomb complètement desséché; en poussant la dessiccation trop loin, on pourrait amener la décomposition d'une petite quantité d'azotate de plomb, ce qui rendrait l'analyse incertaine.

2° Il est préférable de traiter un poids déterminé d'oxyde de plomb, 10 grammes par exemple, par un excès d'acide nitrique et de chasser l'excès d'acide par évaporation. L'augmentation de poids donne la quantité d'azotate de plomb formé et, par conséquent, le poids d'acide azotique anhydre combiné à l'oxyde de plomb dans l'azotate. L'opération demande quelques précautions; l'oxyde de plomb employé doit être bien sec et réduit en poudre fine. Après l'avoir introduit dans un ballon de verre de 200 centimètres cubes environ, on ajoute une quantité d'acide azotique telle, qu'après la transformation complète de l'acide azotique en azotate il reste un excès d'acide libre. On évapore et on dessèche complètement en ayant soin de ne pas trop élever la température pour éviter toute décomposition de l'azotate de plomb. Pendant cette dessiccation, il convient de maintenir le ballon incliné afin qu'il ne puisse pas y avoir projection de la matière au dehors du vase. Quand la matière paraît sèche, on introduit dans l'intérieur du ballon un tube de verre attaché à la buse d'un soufflet; on souffle doucement, le courant d'air emporte les

dernières portions de vapeur d'eau et d'acide. Pour reconnaître que l'eau et l'acide azotique ont été expulsés complètement, on pèse le ballon quand on croit la dessiccation terminée; on dessèche de nouveau et on fait une nouvelle pesée. On doit obtenir dans les deux cas le même résultat.

Il reste maintenant à déterminer le poids d'azote contenu dans un poids déterminé d'azotate de plomb. Pour cela, on décompose par le cuivre un poids connu (10 gram.) d'azotate de plomb, préparé par la méthode qui vient d'être indiquée; l'oxyde de plomb reste dans le tube et le cuivre se combine à l'oxygène libre et à l'oxygène de l'acide hypo-azotique. L'azote se dégage et est recueilli sur le mercure; connaissant son volume, il est facile d'en déduire son poids. La marche de l'opération est identique à celle qui a été décrite pour le dosage de l'azote dans l'azotite d'argent.

On a trouvé ainsi pour la composition de l'acide azotique, supposé anhydre :

Azote.	25,92.	14
Oxygène.	74,08.	40
	100	54

PRÉPARATION DE L'ACIDE AZOTIQUE DANS LES LABORATOIRES.

On obtient l'acide azotique monohydraté dans les laboratoires en chauffant dans une cornue de verre de l'azotate de potasse pur et de l'acide sulfurique concentré (66° Baumé); on prend des poids égaux de ces deux substances. L'acide azotique, étant plus volatil que l'acide sulfurique, est déplacé par lui de sa combinaison; il reste dans la cornue du bisulfate de potasse :

$$KO,AzO^5 + 2(SO^3,HO) = AzO^5HO + KO,HO,2SO^3.$$

Il résulte de là que 100 parties d'azotate de potasse et 96,9 parties d'acide sulfurique monohydraté peuvent fournir 62,3 parties d'acide azotique monohydraté et 134,6 parties de bisulfate de potasse.

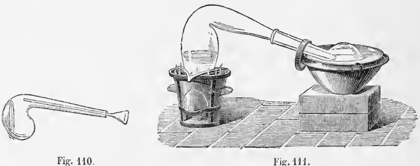


Fig. 110. Fig. 111.

L'azotate de potasse ayant été introduit dans la cornue, on verse l'acide sulfurique au moyen d'un tube à long entonnoir; on évite ainsi de mouiller les parois

du col de la cornue d'acide sulfurique qui se mélangerait avec l'acide azotique. Le col de la cornue est introduit dans un matras qui est refroidi par un courant continu d'eau froide; il importe, dans cette opération, de ne pas employer de bouchons de liége, car ceux-ci seraient rapidement détruits par l'acide azotique concentré et pourraient altérer sa pureté. La cornue est chauffée au bain de sable sous un hangar ou sous une bonne cheminée d'appel pour se préserver des vapeurs d'acide hypo-azotique; il importe aussi, dans le cas où l'on chaufferait à feu nu, de ne pas laisser la température s'élever au delà de 150°, parce qu'une partie de l'acide azotique se décomposerait.

Au commencement de l'opération, il se dégage des vapeurs rutilantes dues à l'action de l'acide sulfurique concentré qui se trouve en grand excès par rapport à l'acide azotique; celui-ci se décompose en oxygène, eau et acide hypoazotique. Les vapeurs rutilantes cessent bientôt et il distille de l'acide azotique monohydraté. Vers la fin de l'opération, de nouvelles vapeurs rutilantes apparaissent par suite de l'élévation de température; il convient, à ce moment, d'interrompre l'expérience.

Si l'on voulait recueillir tout l'acide azotique contenu dans l'azotate de potasse, il faudrait, à la fin de l'opération, élever la température pour donner à la matière qui se trouve dans la cornue une certaine fluidité. Dans ces conditions, le bisulfate de potasse entrerait en fusion et l'acide sulfurique pourrait réagir sur l'azotate de potasse non décomposé; mais, par suite de cette élévation de température, l'acide azotique serait décomposé et le produit recueilli contiendrait une plus grande quantité d'eau, de vapeurs nitreuses et d'acide sulfurique entraîné.

L'opération doit donc être interrompue dès que les vapeurs rutilantes apparaissent. L'acide recueilli n'est pas de l'acide azotique monohydraté pur, il est plus ou moins coloré en jaune et contient toujours un peu d'acide sulfurique entraîné et un excès d'eau. Pour le débarrasser de ces impuretés et l'obtenir incolore, on le soumet à une nouvelle distillation avec son poids d'acide sulfurique. (Pelouze et Weber ont démontré que l'acide azotique fumant n'éprouve pas de décomposition notable quand on le distille avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré.) On recueille à part les premières portions qui passent à la distillation, on change ensuite de récipient et l'on recueille de l'acide azotique monohydraté et pur, si l'on a soin de ne pas pousser l'opération trop loin et de ne pas laisser la température s'élever au dessus de 150°. Dans le cas où l'acide azotique renfermerait des traces d'acide sulfurique, ce qu'on reconnaîtrait avec une dissolution d'azotate de baryte, après avoir préalablement étendu d'eau l'acide, on le purifierait par une nouvelle rectification.

L'acide, ainsi obtenu, est incolore, fumant à l'air; pour le préserver d'une décomposition partielle, il doit être conservé à l'abri de la lumière.

Remarques. — Pour obtenir de l'acide azotique monohydraté pur, il convient d'employer de l'azotate de potasse parfaitement pur. Le sel du commerce renfermant des chlorures et des iodures, il en résulte que l'acide nitrique, préparé avec ce sel, contient du chlore, de l'iode et de l'acide chlorhydrique. On le débarrasse de ces impuretés en le distillant et mettant à part les premières portions qui passent à la distillation et qui contiennent la plus grande partie des produits étrangers.

Dans la préparation de l'acide azotique monohydraté, il est nécessaire d'employer deux équivalents d'acide sulfurique pour un équivalent d'azotate de potasse quand on veut décomposer tout l'azotate de potasse, sans trop élever la température. A basse température, l'acide sulfurique, mis en présence de l'azotate de potasse, donne, en effet, du bisulfate de potasse et non du sulfate de potasse. Si l'on opérait, à une temperature plus élevée, sur des équivalents égaux d'acide sulfurique et d'azotate de potasse, on ne déplacerait que la moitié de l'acide azotique contenu dans l'azotate, comme l'exprime l'équation suivante :

$$2(KO,AzO^5)+2(SO^3,HO)=KO,HO,2SO^3+AzO^5,HO+KO,AzO^5.$$

Pour faire réagir le bisulfate de potasse sur le deuxième équivalent d'azotate de potasse, il faudrait employer une température élevée qui décomposerait nécessairement une partie de l'acide azotique.

Pour la préparation de l'acide azotique monohydraté dans les laboratoires, on emploie l'azotate de potasse et non l'azotate de soude, bien que ce dernier sel soit d'un prix moins élevé et donne, à poids égal, une plus grande quantité d'acide azotique (environ 11 pour 100); mais l'azotate de soude a l'inconvénient de faire effervescence avec l'acide sulfurique en donnant une mousse plus ou moins abondante et, si l'acide sulfurique est concentré, cette mousse peut s'engager dans le col de la cornue et pénétrer dans le matras où se condensent les vapeurs d'acide azotique. De plus, l'azotate de soude renferme beaucoup plus d'impuretés que l'azotate de potasse et il est beaucoup plus difficile à purifier à cause de sa grande solubilité à froid.

PRÉPARATION DE L'ACIDE AZOTIQUE CONTENANT DES VAPEURS NITREUSES.

Dans la plupart des opérations de laboratoire, il n'est pas nécessaire que l'acide azotique ne contienne pas de vapeurs nitreuses et on veut souvent de l'acide rouge fumant. Pour le préparer, on procède comme précédemment; mais au lieu d'arrêter la décomposition de l'azotate quand les vapeurs rutilantes commencent à apparaître, on pousse l'opération jusqu'à siccité ; il convient de rejeter les premières portions qui pourraient renfermer de l'acide chlorhydrique.

Pour obtenir de l'acide azotique fumant, renfermant en dissolution une grande quantité de produits nitreux, on emploie généralement la méthode employée pour la préparation de l'acide azotique ordinaire en ayant soin d'ajouter au mélange un corps décomposant l'acide azotique. D'après Brunner, on introduit dans une grande cornue un mélange de 100 parties de nitrate de potasse pur avec 3 parties 1/2 d'amidon.

Ce mélange est arrosé avec 100 parties d'acide sulfurique anglais, d'une densité de 1,85. Ordinairement la distillation commence sans qu'on soit obligé de chauffer; si la distillation se ralentit, on chauffe légèrement au bain de sable et on a soin de ne pas conduire la distillation trop rapidement. La réaction est arrêtée quand, en chauffant légèrement, il ne passe plus d'acide dans le récipient; dans cette opération il convient d'opérer sous un hangar ou sous une bonne cheminée d'appel pour se débarrasser des vapeurs d'acide hypo-azotique qui se dégagent plus ou moins abon-

damment. De plus, il importe d'employer une grande cornue et de ne la remplir. que jusqu'au tiers environ à cause du boursouflement qui se produit toujours, 100 parties de nitrate de potasse fournissent environ 60 parties d'acide azotique fortement coloré en rouge.

On obtient encore de l'acide azotique rouge fumant en chauffant légèrement dans une grande cornue un mélange de 1000 grammes de nitrate de potasse pur et de 15 grammes de fécule que l'on arrose avec 500 grammes d'acide sulfurique anglais et 500 grammes d'acide sulfurique fumant. Dans cette opération, on doit observer les mêmes précautions que précédemment.

PRÉPARATIONS INDUSTRIELLES DE L'ACIDE AZOTIQUE.

Dans l'industrie, l'acide azotique s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'azotate de soude ou salpêtre du Chili ; ce sel est employé préférablement à l'azotate de potasse, parce qu'il coûte moins cher et qu'il donne, à poids égal, un rendement plus élevé en acide nitrique. Nous n'insisterons pas davantage sur cette préparation qui est décrite dans cet ouvrage avec tous les détails qu'elle comporte. (Voir les Applications de la chimie inorganique, *Encyclopédie chimique*, tome V.)

La méthode précédente n'est pas la seule qui puisse être employée pour préparer l'acide nitrique ; il existe un grand nombre d'autres procédés permettant de retirer l'acide des nitrates, nous en citerons les principaux.

1° Kühlmann chauffe à 230°, dans des cornues d'argile, un mélange d'azotate de soude et de protochlorure de manganèse, provenant de la préparation du chlore. Il se produit la réaction suivante :

$$5MnCl + 5(NaO,AzO^5) = 3MnO^2 + 2MnO + 5NaCl + 5AzO^4 + O^2$$

ou

$$5MnCl + 5(NaO,AzO^5) = Mn^3O^4 + MnO^2 + 5NaCl + 5AzO^4 + O^2$$

L'oxyde de manganèse, qui reste dans les cornues, peut servir de nouveau à la préparation du chlore.

On fait arriver le mélange de vapeurs nitreuses et d'oxygène dans un appareil condensateur renfermant de l'eau ; l'acide hypoazotique se dédouble, sous l'influence de ce liquide, en acide azotique qui se dissout et en bioxyde d'azote. Ce gaz, sous l'influence de l'oxygène, se transforme en acide hypoazotique qui fournit de l'acide nitrique. De sorte que, si l'oxygène est en excès, tout l'acide hypoazotique est transformé en acide azotique ; si l'oxygène n'est pas en quantité suffisante, il se dégage du bioxyde d'azote.

Le rendement en acide nitrique, par cette méthode, est à peu près le même que celui que l'on obtient en traitant l'azotate de soude par l'acide sulfurique.

Le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium et le chlorure de zinc, chauffés avec l'azotate de soude peuvent, de même, fournir de l'acide nitrique. Les réactions sont exprimées par les formules :

$$CaCl + AzO^5,NaO = NaCl + CaO + AzO^4 + O$$
$$MgCl + AzO^5,NaO = NaCl + MgO + AzO^4 + O$$
$$ZnCl + AzO^5,NaO = NaCl + ZnO + AzO^4 + O$$

Le mélange de vapeurs nitreuses et d'oxygène est dirigé, comme dans l'expérience précédente, dans des condensateurs renfermant de l'eau où l'on fait arriver un excès d'oxygène.

2° Le sulfate de manganèse, le sulfate de zinc, le sulfate de magnésie et même le sulfate de chaux décomposent l'azotate de soude à une température suffisamment élevée (M. Kühlmann).

$$SO^3,MgO + AzO^5,NaO = NaO,SO^3 + MgO + AzO^4 + O$$
$$SO^3,ZnO + AzO^5,NaO = NaO,SO^3 + ZnO + AzO^4 + O$$

3° Wagner a proposé de calciner un mélange d'azotate de soude et d'alumine hydratée :

$$Al^2O^3,3HO + 3(AzO^5,NaO) = Al^2O^3,3NaO + 3(AzO^5,HO)$$

L'acide azotique est en partie décomposé par la chaleur; on transforme les vapeurs nitreuses en acide nitrique au moyen de l'eau et de l'oxygène.

On peut remplacer l'alumine hydratée par la silice en gelée ou par un mélange de silice et d'alumine. Avec la silice, il reste comme résidu du silicate de soude.

$$SiO^2 + AzO^5,NaO = SiO^2,NaO + AzO^4 + O$$

4° La craie, chauffée avec l'azotate de soude, donne comme résidu de la chaux et du carbonate de soude et il se dégage des vapeurs rutilantes et de l'oxygène.

$$CaO,CO^2 + NaO,AzO^5 = NaO,CO^2 + CaO + AzO^4 + O$$

5° En chauffant du charbon avec de l'azotate de soude, on obtient du carbonate de soude, de l'acide hypoazotique et de l'oxygène.

6° Tessié du Motay recommande de faire passer de l'ammoniaque, de l'air et de la vapeur d'eau sur du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potasse chauffés.

7° On pourrait employer l'acide sulfurique et le nitrate de baryte ; il se forme du sulfate de baryte insoluble. L'acide azotique, à 10 ou 12° Baumé, séparé par décantation, peut être concentré par l'ébullition jusqu'à 25° Baumé.

ESSAI D'UN ACIDE AZOTIQUE.

Dans les laboratoires, on utilise, dans la plupart des réactions, l'acide livré par le commerce ; mais, pour les opérations analytiques, il importe d'avoir un acide pur. L'acide du commerce renferme ordinairement un peu d'acide sulfurique mécaniquement entraîné, de l'acide chlorhydrique et du chlore provenant des chlorures contenus dans le nitrate employé, de l'iode provenant de l'iodure de potassium que peut contenir le nitrate de soude ; il peut encore contenir quelquefois du sulfate de potasse ou de soude et de l'oxyde de fer.

L'acide azotique est essayé de la manière suivante :

On en place quelques gouttes sur une lame de platine et on chauffe ; l'acide doit se volatiser sans résidu ; dans le cas contraire, il renfermerait des sels en dissolution.

Pour reconnaître l'acide sulfurique ou les sulfates, on étend d'eau la liqueur et on ajoute de l'azotate de baryte. Si l'acide renferme de l'acide sulfurique, il se produit un précipité blanc de sulfate de baryte, facilement reconnaissable. Il importe de ne pas opérer avec des liqueurs concentrées, car l'azotate de baryte est peu soluble dans l'acide azotique concentré et se dépose sous forme d'un précipité blanc cristallisé. Ce précipité disparaît par l'addition d'eau ; il n'en est pas de même avec le sulfate de baryte.

Pour reconnaître le chlore et l'acide chlorhydrique, on étend d'eau l'acide et on y ajoute du nitrate d'argent. Il se forme un précipité blanc dans le cas où l'acide nitrique renferme ces impuretés ; il faut avoir soin d'étendre l'acide de beaucoup d'eau parce que le chlorure d'argent est un peu soluble dans l'acide azotique concentré.

Quelquefois l'acide nitrique renferme du nitrate d'argent ; dans ce cas, si l'acide azotique renferme de l'acide chlorhydrique, il se produit un précipité blanc de chlorure d'argent, en ajoutant de l'eau. Si la liqueur ne contient pas d'acide chlorhydrique, on étend d'eau et on ajoute du chlorure de potassium ou de sodium qui donnent naissance à un précipité de chlorure d'argent.

Quand l'acide azotique ne renferme pas de vapeurs nitreuses, l'iode, contenu dans l'acide, est à l'état d'acide iodique. Pour reconnaître sa présence, on sature l'acide à essayer avec du carbonate de soude, on verse le liquide dans un tube de verre de manière à le remplir à moitié et on ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique fumant. En fixant une bande de papier imbibée d'empois d'amidon un peu au-dessus du liquide, on voit le papier bleuir au bout d'un certain temps ce qui indique la présence de l'iode.

On pourrait procéder encore de la manière suivante : on sature l'acide par un alcali et on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'une dissolution d'acide sulfureux, en ayant soin de ne pas en mettre en excès. L'acide iodique est réduit par l'acide sulfureux; on étend d'eau la liqueur et on ajoute de l'eau amidonnée ; la liqueur bleuit quand elle renferme de l'iode.

Si l'acide azotique renferme des vapeurs nitreuses, il n'est pas nécessaire d'employer une dissolution d'acide sulfureux; car l'iode est à l'état libre, l'acide iodique étant réduit par l'acide azoteux ; il suffit d'étendre d'eau la dissolution, d'ajouter de l'eau amidonnée pour voir apparaître la coloration bleue caractéristique.

Si les vapeurs nitreuses sont en grandes quantités dans l'acide azotique, elles communiquent à la liqueur une teinte jaune caractéristique. Pour en reconnaître des traces, il suffit, après addition d'eau, d'ajouter à la liqueur de l'eau amidonnée ; on attend quelque temps pour voir si la liqueur bleuit, ce qui indiquerait à la fois la présence de l'iode et de l'acide azoteux. Si la coloration bleue ne se manifeste pas, on verse dans le liquide quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium ; la liqueur bleuit, même quand elle ne renferme que des traces d'acide azoteux. Comme le chlore met aussi l'iode en liberté dans l'iodure de potassium, il convient, avant la recherche de l'acide azoteux, d'éliminer le chlore par le nitrate d'argent.

La présence du fer est mise en évidence en neutralisant l'acide par l'ammo-

niaque et ajoutant ensuite du sulfhydrate d'ammoniaque; il se produit un précipité noir de sulfure de fer.

On reconnaît la présence des sulfates de potasse ou de soude dans l'acide azotique en évaporant à siccité l'acide dans un creuset de platine et faisant l'analyse qualitative du résidu.

PURIFICATION.

Nous supposerons que l'acide azotique du commerce renferme comme impuretés du chlore, de l'iode, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, des vapeurs nitreuses, de l'oxyde de fer et des sulfates de potasse ou de soude. Pour l'en débarrasser, on le distille dans un appareil semblable à celui qui est employé pour la préparation de l'acide monohydraté en ayant soin de mettre de côté le premier quart du produit qui passe à la distillation et qui contient la plus forte proportion du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'iode et des vapeurs nitreuses.

Ce premier produit peut être employé dans les laboratoires pour faire de l'eau régale.

On change ensuite de récipient et l'on continue la distillation en chauffant modérément et en ayant soin de ne pas pousser la distillation jusqu'à siccité. L'acide recueilli est alors presque pur, il ne renferme plus qu'une petite quantité de vapeurs nitreuses et peut contenir de faibles proportions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique. On le vérifie par l'analyse. Si l'acide renferme encore ces impuretés, on ajoute une quantité suffisante de nitrate d'argent et d'azotate de baryte pour précipiter l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique non éliminés. On laisse reposer la liqueur pendant quelque temps et on distille de nouveau l'acide.

Pour se débarrasser des produits nitreux, il suffit souvent de porter l'acide, ainsi purifié, à une température voisine de son point d'ébullition et d'y faire passer un courant d'air, d'azote ou d'acide carbonique.

On peut encore enlever l'acide azoteux, contenu dans l'acide azotique, en distillant l'acide purifié avec une petite quantité d'urée ou d'azotate d'urée qui détruit rapidement l'acide azoteux :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right. + 2AzO^5 = 4Az + 4HO + 2CO^2$$

Enfin, on peut débarrasser l'acide azotique de l'acide azoteux en le distillant avec une petite quantité de bichromate de potasse. L'acide chromique se change en sesquioxyde de chrome; il en résulte de l'oxygène qui transforme les vapeurs nitreuses en acide azotique; on emploie 8 à 10 grammes de bichromate pour 1 kilogramme d'acide.

L'acide azotique, ainsi purifié, est ordinairement étendu d'eau jusqu'à ce qu'il ait pour densité 1,2. On le conserve dans l'obscurité pour éviter l'action décomposante de la lumière qui donnerait naissance à des produits nitreux.

Il existe un certain nombre d'autres procédés permettant d'obtenir l'acide azotique sensiblement pur.

Au lieu d'employer le nitrate d'argent et le nitrate de baryte pour précipiter

l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, on ajoute quelquefois à l'acide azotique du commerce du nitrate de plomb desséché (1 à 2 parties en poids de nitrate de plomb pour 100 parties d'acide azotique) et l'on distille ensuite. On rejette, comme précédemment, les premières portions qui passent à la distillation.

On obtient encore de l'acide azotique, suffisamment pur pour la plupart des opérations du laboratoire, en distillant avec de l'azotate de potasse pur l'acide azotique, débarrassé autant que possible de l'acide chlorhydrique. Pour que ce procédé soit applicable, il faut que la densité de l'acide nitrique soit au moins égale à 1,31. L'opération s'effectue en chauffant à l'ébullition de l'acide azotique, additionné d'azotate de potasse pur, dans un appareil semblable à celui qui est employé pour la préparation de l'acide azotique. On essaye de temps en temps avec le nitrate d'argent l'acide qui se condense dans le récipient refroidi et l'on change de récipient dès qu'il ne se produit plus de précipité. La distillation est continuée jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un petit résidu dans la cornue.

On peut encore précipiter tout l'acide chlorhydrique qui se trouve dans l'acide azotique du commerce d'une densité de 1,38 environ en l'étendant de 2/5 environ de son poids d'eau et ajoutant du nitrate d'argent jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On ajoute même un petit excès de ce réactif; on laisse reposer la liqueur et on décante. L'acide est ensuite distillé avec de l'azotate de potasse bien pur.

Enfin, d'après Gmelin, on pourrait se débarrasser de l'acide chlorhydrique du commerce en soumettant à l'ébullition de l'acide auquel on aurait ajouté un fragment de pierre ponce, préalablement traité par l'acide azotique pur et lavé ensuite à l'eau distillée. On ne recueille pas les premiers produits de la distillation.

DOSAGE DE L'ACIDE AZOTIQUE.

L'acide azotique ne peut pas être dosé par voie de précipitation parce que tous les azotates sont solubles dans l'eau.

Nous supposerons qu'on ait à déterminer la proportion d'acide azotique anhydre contenu dans une dissolution ne renfermant aucun autre acide et aucune base; on peut opérer par différents procédés.

1° La méthode la plus simple est de prendre la densité du liquide. Les tables fournissent immédiatement la teneur en acide azotique anhydre. (Voir les Applications de la Chimie inorganique.)

2° En opérant avec des liqueurs titrées, on cherche quelle est la quantité de soude neutralisant exactement l'acide. Ce procédé est encore très rapide. (Pour l'application de cette méthode, nous renvoyons au chapitre de l'acidimétrie qui se trouve dans l'*Encyclopédie chimique* dans le tome consacré à l'analyse.)

3° On verse de l'eau de baryte dans la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit devenue alcaline; puis on évapore lentement presque à sec, après avoir ajouté de l'eau chargée d'acide carbonique. On étend d'eau le résidu, on filtre la dissolution qui n'est plus alcaline et on lave le précipité de carbonate de baryte, resté sur le filtre. Les eaux de lavage, étant réunies au liquide filtré, on détermine, avec une solution titrée d'acide sulfurique, la quantité de baryte qui se trouve dans la liqueur à l'état

d'azotate de baryte. Chaque équivalent de sulfate de baryte correspond à un équivalent d'acide azotique.

4° D'après Schaffgotsch, on peut saturer l'acide azotique par l'ammoniaque et évaporer à siccité dans une capsule de platine, pesée d'avance. L'augmentation de poids fournit la quantité d'azotate d'ammoniaque formé. Dans cette opération, il importe de ne pas dessécher à une température supérieure à 120° pour éviter la décomposition de l'azotate d'ammoniaque. La dissolution ammoniacale employée ne doit pas en outre laisser de résidu par l'évaporation sur une lame de platine, ce qui fausserait les résultats de l'analyse.

5° On peut employer la méthode générale pour la détermination de l'eau contenue dans les acides. On évapore à siccité, dans un petit ballon ou dans une capsule de porcelaine à fond plat, un poids connu d'acide azotique mélangé à une quantité déterminée de litharge pulvérisée et bien desséchée. Cette base doit être prise en grand excès relativement à l'acide employé. Par l'évaporation, il reste un résidu de litharge et d'azotate de plomb; la différence entre le poids de ce résidu et les poids d'oxyde de plomb et d'acide azotique employés donne le poids d'eau contenu dans l'acide.

Cette méthode présente quelques difficultés dans la pratique, parce qu'il faut chauffer à une température suffisamment élevée pour chasser l'eau, et, d'autre part, on a à craindre, par l'élévation de température, la décompositiou de l'azotate de plomb.

6° Pour doser l'acide nitrique, Pelouze a utilisé la réaction suivante : le protochlorure de fer, dissous dans un excès d'acide chlorhydrique, est transformé par l'acide azotique en sesquichlorure avec dégagement de bioxyde d'azote :

$$6FeCl + HO,AzO^5 + 3HCl = 3Fe^2Cl^3 + AzO^2 + 4HO.$$

L'expérience montre que, si l'on dissout 2 grammes de fer pur dans un excès d'acide chlorhydrique, il faut employer 0gr,75 d'acide azotique monohydraté pour transformer le protochlorure en perchlorure. Si l'acide azotique que l'on essaye contient plus d'un équivalent d'eau, en le pesant sous le poids de 0gr,75 et en le traitant par 2 grammes de fer dissous dans un excès d'acide chlorhydrique, il restera dans la liqueur une certaine quantité de protochlorure de fer qui ne sera pas transformé en sesquichlorure. On détermine avec une solution titrée de permanganate de potasse la quantité de ce protochlorure. Cette proportion étant connue, on peut calculer la quantité de protochlorure que l'action de l'acide azotique a fait passer à l'état de sesquichlorure, et, par suite, calculer l'acide azotique cherché.

L'opération s'effectue de la manière suivante : on dissout à chaud, dans un ballon de 150 centimètres cubes environ et fermé par un bouchon traversé par un tube de verre, 2 grammes de fil de clavecin dans 80 à 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré. La dissolution terminée, on introduit dans le ballon 0gr,75 de l'acide à essayer; on replace le bouchon et on porte de nouveau rapidement à l'ébullition de manière à chasser les vapeurs nitreuses. L'opération terminée, on vide le liquide dans un autre ballon plus grand et on étend d'eau distillée de manière à ce que la liqueur occupe le volume d'un litre. On prend 100 centimètres cubes de cette liqueur et l'on cherche la quantité de permanganate de potasse

nécessaire pour amener à l'état de perchlorure de fer ce qui reste de protochlorure en dissolution.

A cet effet, on verse une solution titrée de permanganate de potasse à l'aide d'une burette graduée jusqu'à ce qu'une goutte de cette dissolution colore la liqueur en rouge persistant et l'on note le nombre de divisions n de la solution de permanganate employé.

Pour titrer la solution de permanganate de potasse, on procède de la manière suivante : on dissout, comme précédemment, 2 grammes de fil de clavecin dans 80 à 100 c. c. d'acide chlorhydrique concentré. La dissolution terminée, le liquide est versé dans un ballon étendu d'eau de manière à occuper le volume d'un litre; on prend 100 c. c. de cette liqueur et l'on cherche la quantité de permanganate de potasse nécessaire pour amener le protochlorure de fer à l'état de perchlorure. Soit N le nombre de divisions de la burette employée pour cette opération.

Le rapport $\frac{N-n}{N}$ représente le rapport du poids x de l'acide azotique à essayer à celui de l'acide azotique monohydraté.

On a donc :

$$\frac{x}{0^{gr},75} = \frac{N-n}{N}.$$

Cette méthode offre, d'après Frésénius, plusieurs causes d'inexactitude :

1° De l'acide azotique peut se dégager avant d'agir sur le protochlorure de fer; cela se produit surtout quand le liquide bout violemment, après l'addition de l'acide nitrique, et que l'excès de protochlorure de fer, par rapport à cet acide, est relativement faible.

2° Le bioxyde d'azote ne se dégage pas complètement; une portion se transforme en acide nitrique au contact de l'air et de la vapeur d'eau qui se trouvent dans le ballon.

3° Le bioxyde d'azote n'est jamais complètement chassé du liquide; comme ce composé réduit le permanganate de potasse, il en résulte que ce sel n'est pas réduit seulement par le protochlorure de fer.

Pour remédier à ces inconvénients, Frésénius dissout le fil de clavecin dans une cornue tubulée de 200 centimètres cubes dont on relève le col. Par la tubulure on fait passer un tube qui plonge d'environ 2 centimètres dans la cornue et au moyen duquel on fait passer un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique pur et sec. L'appareil étant rempli de gaz inerte, on réunit le col de la cornue avec un tube en U renfermant de l'eau. La cornue est chauffée légèrement au moyen d'un bain-marie jusqu'à dissolution complète du fer. Cette dissolution terminée, on laisse refroidir dans le courant de gaz inerte et on introduit dans la cornue l'acide azotique contenu dans un tube. Le col de la cornue est relié de nouveau au tube en U; on chauffe au bain-marie pendant 1/4 d'heure environ, on enlève le bain-marie et on chauffe à l'ébullition avec une lampe jusqu'à ce que la dissolution, dont la teinte est très foncée par suite de l'absorption du bioxyde d'azote, ait pris la couleur du perchlorure de fer. Cette coloration obtenue, on maintient encore l'ébullition pendant quelques instants. Il faut avoir soin que, pendant toute l'opération, il ne se dépose pas de sel solide sur les parois de la cornue. Avant de cesser l'ébullition,

on active le courant d'hydrogène ou d'acide carbonique, afin que l'air ne puisse pas rentrer par le tube en U quand on retire la lampe. On laisse refroidir dans le courant de gaz, on étend fortement d'eau et on détermine, comme précédemment, avec le permanganate de potasse la proportion de protochlorure de fer formé (Frésénius, *Traité d'Analyse quantitative*).

USAGES DE L'ACIDE NITRIQUE.

L'acide azotique, étant un oxydant énergique, est un des acides les plus souvent employés dans l'industrie et dans les laboratoires.

Il est utilisé, dans les analyses, pour dissoudre presque tous les métaux, la plupart des oxydes, les carbonates, etc. On l'emploie, dans les recherches chimiques, pour produire des phénomènes d'oxydation; c'est ainsi qu'il transforme l'étain en acide métastannique, le protoxyde de fer en péroxyde, l'huile d'amandes amères en acide benzoïque, le camphre en acide camphorique, etc.

Dans l'industrie, ses applications sont excessivement nombreuses, nous n'en citerons que les principales. Il sert, dans la fabrication de l'acide sulfurique, à transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique; il est employé pour le dérochage du cuivre, des bronzes et des laitons, l'affinage de l'or et de l'argent, la gravure sur cuivre et sur acier, les essais d'or, d'argent et de bronze, la préparation d'un mordant de fer très usité dans la teinture en noir de la soie et désigné sous le nom de rouille; ce mordant est employé à Lyon en très grande quantité, etc. Mélangé avec l'acide chlorhydrique, l'acide azotique produit l'eau régale qui peut dissoudre l'or et le platine.

L'acide nitrique sert à la fabrication des azotates et notamment du sous-azotate de bismuth, fréquemment utilisé en médecine, du nitrate d'argent dont on consomme de grandes quantités pour la médecine et surtout la photographie, de l'azotate de mercure, employé pour la préparation de certaines couleurs d'aniline et dans la fabrication des chapeaux pour rendre les poils lisses propres au feutrage, etc.

Citons encore, comme application importante de l'acide nitrique, la fabrication de l'acide arsénique, servant à la préparation de la fuchsine.

En chimie organique, l'acide nitrique est employé pour la préparation de la nitrobenzine et des nitrotoluènes, composés servant à fabriquer l'aniline et la toluidine, des nitronaphtalines, de l'acide picrique, employé pour teindre la soie en jaune, de l'acide phtalique, destiné à la fabrication artificielle de l'acide benzoïque, de l'anthraquinone, employée pour préparer l'alizarie, etc. Il sert de plus à teindre en jaune la corne, la soie, la laine, les plumes; dans l'impression des indiennes, on l'utilise pour décomposer certaines matières colorantes, par exemple, pour produire des dessins jaunes sur fond bleu, etc.

On emploie encore des quantités considérables d'acide azotique pour la fabrication de l'acide oxalique, du fulminate de mercure, de la nitroglycérine, du cotonpoudre, du collodion, du celluloïd, du parchemin végétal, etc.

La consommation annuelle de l'acide azotique, en France, est de 5 millions de kilogrammes environ.

ACIDE PERNITRIQUE OU PERAZOTIQUE

AzO^6.

M. Berthelot, en soumettant à l'action d'effluves à faibles tensions un mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène, a constaté que le mélange se décolorait et reprenait, au bout de quelques heures, la teinte orangée caractéristique de l'acide hypoazotique.

Ces expériences ont été reprises par MM. Hautefeuille et Chappuis. Ils ont soumis de l'oxygène à l'action d'effluves à faibles tensions et ont observé, au moyen du spectroscope, le spectre d'absorption de l'oxygène formé. De l'azote sec ayant été ensuite mélangé avec l'oxygène, destiné à la production d'ozone, ils ont constaté la formation d'un nouveau spectre d'absorption. Ce spectre était observé en interposant, entre la flamme d'un bec de gaz et la fente d'un spectroscope, un tube de deux mètres de longueur qui était traversé par les gaz sortant de l'appareil à effluves. Les raies d'absorption produites étaient entièrement différentes de celles que fournissent l'ozone, l'azote et les autres composés oxygénés de l'azote.

En faisant passer les gaz dans de l'eau, au sortir de l'appareil à effluves, on constate que cette eau devient acide et qu'elle renferme de l'acide nitrique. Cet acide nitrique ne peut provenir de la décomposition de l'acide hypoazotique par l'eau, car l'acide hypoazotique ne se forme que par l'action de l'étincelle à forte tension. Sous l'action de la chaleur, le mélange de gaz se décompose en oxygène et acide azotique anhydre et ensuite en oxygène et acide hypoazotique. La décomposition s'opère en quelques instants à une température de 130°, mais elle est lente à la température ordinaire. Dans ce dernier cas, il se produit cette particularité remarquable que les bandes d'absorption disparaissent d'abord et qu'il s'écoule ensuite un temps assez long avant de voir apparaître les bandes d'absorption de l'acide hypoazotique.

Tous ces faits ont conduit à admettre l'existence d'un nouveau composé oxygéné de l'azote, plus riche en oxygène que l'acide azotique. On lui a donné le nom d'acide *perazotique* ou *pernitrique*. C'est ce même acide qui se produit dans l'expérience de M. Berthelot où l'on soumet à l'action d'effluves à faibles tensions un mélange d'oxygène et d'acide hypozoatique, comme l'ont constaté MM. Hautefeuille et Chappuis au moyen d'observations spectroscopiques.

L'acide pernitrique ne peut pas être obtenu pur, il est toujours mélangé d'ozone; il résulte de ce fait que dans le spectre d'absorption on obtient la superposition des bandes de l'ozone et de celles du nouveau composé azoté. Mais l'intensité de ces dernières bandes est plus considérable et leur caractère est bien distinct. Des traces d'acide pernitrique suffisent pour qu'on aperçoive deux lignes entre les raies D et A, dans une région où l'ozone ne présente pas de bandes; de plus, ces raies sont fines et noires, au lieu de ces bandes larges et grises à contours peu nets qui caractérisent l'ozone.

MM. Hautefeuille et Chappuis ont cherché les conditions les plus favorables à la formation de l'acide pernitrique. Ils ont constaté que la production de cet acide était limitée et qu'il était avantageux d'opérer à basse température. En soumettant à l'effluve des mélanges renfermant de 4 à 8 volumes d'oxygène pour 2 volumes d'azote, à la température de 15° et à la pression de $0^m,600$, on obtient sensiblement 30 pour 100 en poids d'acide pernitrique. En abaissant la température, le rendement est plus considérable. Si l'on refroidit le mélange des gaz, azote et oxygène, à — 23° (évaporation du chlorure de méthyle), on obtient des cristaux d'acide pernitrique qui sont très volatils.

On a vu précédemment que l'acide pernitrique était décomposé par l'eau en donnant de l'acide nitrique et de l'oxygène; cette décomposition est très importante au point de vue de l'origine de l'acide nitrique dans l'atmosphère et de la formation des nitrates. Sous l'influence d'effluves à faibles tensions, l'azote et l'oxygène se combinent en donnant de l'acide pernitrique qui est décomposé en acide azotique et oxygène par la vapeur d'eau existant dans l'air. On ne peut pas admettre que, dans ce cas, il se produit de l'acide hypoazotique, car cet acide ne se forme que sous l'influence de l'étincelle électrique à forte tension.

La composition de l'acide pernitrique a été déterminée en absorbant sa vapeur par l'acide sulfurique étendu On a ensuite comparé le gaz, restant comme résidu, au mélange soumis à l'action de l'effluve, et on a trouvé sensiblement que deux volumes d'azote étaient combinés à six volumes d'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE.

Berthelot. — Ann. de chim. et de phys. (5), t. VI, p. 195. — Bull. Soc. chim., t. XXI. p. 102; t. XXVI, p. 160 et 388; t. XXVIII, p. 435 et 482. — Essai de mécanique chimique.

Blanchard. — De l'anesthésie par le protoxyde d'azote.

Bourgoin. — Bull. Soc. chim., t. XXII, p. 484.

Boussingault. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XLVIII, p. 153.

Chappuis et Hautefeuille. — Comptes rendus.

Deville. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XXVIII, p. 241.

Deville et Troost. — Comptes rendus, t. LXIV, p. 240.

Ch. Divers. — Chem. News, t. XXIII, p. 206 — Bull. Soc. chim., t. XV, p. 176.

Etard. — Bull. Soc. chim., t. XXVII, p. 434.

Fabre et Silbermann. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XXX, p. 6.

Frémy. — Comptes rendus, t. LXX, p. 61 et p. 1207.

Frésénius — Traité d'analyse quantitative.

Knapp. — Chimie technologique.

Kraut. — Ann. der Chem. und pharm., t. CXXXVI, p. 69.

Muspratt. — Technische Chemie.

Péligot. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. II, p. 58, et t. LIV, p. 17.

Roscoë. — Chem. Soc. quart. Journ., t. XIII, p. 146.

Schlœsing et Müntz. — Traité de Chimie générale.

Schutzenberger. — Traité de Chimie générale.

Van der Plaats. — Deutsch. Chem. Gesellsch., 1877, p. 1507. — Bull. Soc. chim.. t. XXX, p. 172.

Wagner. — Traité de Chimie industrielle.

Weber. — Poggend. Ann., t. CXLVII, p. 115. — Bull. Soc. chim., t. XVIII, p. 459.

Wurtz. — Dictionnaire de Chimie.

AMMONIAQUE

Par M. URBAIN

Az	= 14.	82,36		2^v
H^3	= 3.	17,64		6^v
AzH^3. Éq. en poids	= 17.	100,00	Éq. en vol.	= 4^v

Densité rapportée à l'hydrogène . . . . . = 8,53
Densité rapportée à l'air . . . . = 0,591
Poids du litre à 0° et 760^{mm} . . . . = 0^{gr},76416
Solubilité dans l'eau . . . . = 1049,6 à 0°
Liquéfiable à — 40°, solidifiable à — 80°

HISTORIQUE.

On attribue à Kunckel (1612) la découverte de l'ammoniaque qu'il préparait en traitant le sel ammoniac par de la chaux, comme on le fait encore aujourd'hui.

C'est dans les sables de la Cyrénaïque que, selon les auteurs anciens, se rencontrait principalement le sel ammoniac (τὸ ἀμμωνιακόν) ; circonstance qui lui a valu le nom qu'il porte, car ἄμμος signifie sable (Hoefer).

Geber a décrit un procédé pour préparer ce sel : « On l'obtient, dit-il, en chauffant dans un vase de sublimation un mélange de deux parties d'urine humaine, d'une partie de sel commun (chlorure de sodium) et d'une partie de noir de fumée. »

C'est Priestley qui le premier recueillit le gaz ammoniac pur en 1785. Il l'appela *air alcalin*, et il trouva que ce gaz était composé d'azote et d'hydrogène. Les proportions de ces deux principes constituants de l'ammoniaque furent déterminées et définitivement fixées par Berthollet en 1785.

D'après les règles de la nomenclature, on devrait l'appeler *azoture d'hydrogène*, le nom de *gaz ammoniac* ou d'*ammoniaque* a prévalu.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante, provoquant les larmes ; sa saveur est caustique.

Sa densité par rapport à l'air est 0,591 ; H. Davy a trouvé 0,590 ; Thomson, 0,593 ;

un litre de ce gaz à 0° et sous la pression de 760mm pèse par conséquent 1gr,293 × 0,591 = 0gr,76416.

Sa chaleur spécifique, rapportée à l'eau = 0,5083 (Regnault).

Son pouvoir réfringent par rapport à l'air = 1,309 (Dulong).

Son indice de réfraction = 1,000385 (Dulong).

Solubilité dans l'eau. — L'ammoniaque est un des gaz les plus solubles dans l'eau que l'on connaisse : l'eau peut en dissoudre plus de 1000 fois son volume à 0°.

Si l'on met en contact avec l'eau une éprouvette remplie de gaz ammoniac pur, ce gaz est absorbé instantanément, et l'eau vient frapper le haut de l'éprouvette avec une force telle que la cloche peut être quelquefois brisée.

Pour montrer la grande solubilité du gaz ammoniac dans l'eau, on peut encore opérer de la manière suivante :

Un flacon A (fig. 112), plein de gaz ammoniac, est muni d'un bouchon à travers lequel passe un tube t en verre rempli de mercure, et effilé à ses extrémités, mais dont l'inférieure seulement est fermée à la lampe. Ce flacon est fixé au-dessus d'un vase B plein d'eau. Lorsque l'on casse avec une pince la pointe du tube qui plonge dans l'eau, le mercure tombe et l'eau monte dans le tube; puis, dès qu'elle est arrivée à son extrémité supérieure, par suite de la grande solubilité du gaz et du vide qui résulte de son absorption instantanée, l'eau s'élance avec une grande rapidité en formant une gerbe, et bientôt le flacon A est entièrement rempli d'eau.

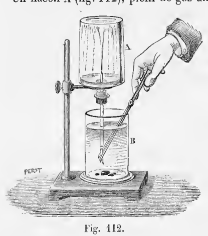


Fig. 112.

Un morceau de glace qu'on introduit dans une cloche remplie de gaz ammoniac absorbe rapidement ce gaz et se liquéfie aussitôt.

Bunsen a déterminé le coefficient de solubilité du gaz ammoniac dans l'eau à différentes températures ; le tableau suivant indique les résultats de ses expériences :

Températures	Coefficients trouvés
0,55	1034,1
4,60	920,7
9,54	822,2
14,41	736,5
19,71	655,3
25,01	585,7

A l'aide de ces nombres, on a pu établir la formule d'interpolation :

$$C = 1049,63 - 29,496t + 0,67687t^2 - 0,0095621t^3$$

qui permet d'obtenir la valeur du coefficient d'absorption correspondant à une température donnée t :

Températures	Coefficients	Températures	Coefficients
0	1049,6	13	759,6
1	1020,8	14	743,1
2	993,3	15	727,2
3	967,0	16	711,8
4	941,9	17	696,9
5	917,9	18	682,3
6	895,0	19	668,0
7	873,1	20	654,0
8	852,1	21	640,2
9	832,0	22	626,5
10	812,8	23	613,0
11	794,3	24	599,5
12	776,6		

(*Méthodes gazométriques de Bunsen.*)

Lorsque la pression du gaz ammoniac varie, le poids de celui-ci, qui se dissout dans une même quantité d'eau et à température constante, n'est pas proportionnel à cette pression. MM. Roscoë et Dittmar ont déterminé les poids d'ammoniaque dissous par 1 gramme d'eau à 0°, la pression du gaz variant de 0 à 2 mètres :

Pressions	Gaz dissous	Pressions	Gaz dissous
0m,00	0gr,000	0m,830	0gr,937
0, 02	0, 084	0, 930	1, 001
0, 04	0, 149	1, 00	1, 037
0, 75	0, 228	1, 10	1, 117
0, 125	0, 315	1, 20	1, 208
0, 175	0, 382	1, 30	1, 310
0, 250	0, 465	1, 40	1, 415
0, 350	0, 561	1, 50	1, 526
0, 450	0, 646	1, 60	1, 645
0, 550	0, 731	1, 70	1, 770
0, 650	0, 804	1, 80	1, 906
0, 750	0, 872	1, 90	2, 046
		2, 00	2, 195

(*Quarterly Journal of the chemical Society*, 1859.)

La solution de gaz ammoniac saturée à basse température correspond sensiblement à la formule :

$$AzH^3,2HO.$$

Elle se prend en une masse d'aiguilles brillantes et flexibles, lorsqu'on la place dans un mélange réfrigérant.

La dissolution du gaz ammoniac dans l'eau est accompagnée d'un dégagement

de chaleur qui surpasse toujours notablement la chaleur de liquéfaction de ce gaz, laquelle est de $4^{cal},4$.

$$AzH^3 \text{ gaz} + 200\, H^2O^2 \text{ à } 10^\circ,5 \text{ dégage } + 8^{cal},82$$
$$\text{— à } 100^\circ \quad \text{—} \quad + 8,\ 2.$$

Lorsqu'on étend d'eau une solution ammoniacale, on observe également un dégagement de chaleur, qui est d'autant plus sensible que la liqueur primitive était plus concentrée.

M. Berthelot a trouvé pour la chaleur dégagée par la dilution de solutions d'ammoniaque de concentrations variables, amenées jusqu'à contenir 200 H^2O^2, à la température de 14°, les nombres suivants :

Composition de la liqueur primitive	Poids de AzH^3 dans 1^{kg}	Chaleur dégagée
$AzH^3 +$ 0,98 H^2O^2 (saturée à — 16°)	491^{gr}	$+1^{cal},285$
+ 1,00 —	485	1, 265
+ 1,07 —	469	1, 17
+ 1,87 —	305	0, 48
+ 3,00 —	239	0, 385
+ 3,55 —	210	0, 32
+ 5,77 —	141	0, 21
+ 9,50 —	49	0, 02
+ 54,20 —	17	0, 00
+ 110,00 —	8,5	0, 00

En général, $AzH^3 + nH^2O^2$ dégage, pour une dilution qui l'amène à 200 H^2O^2, à la température de 14°, une quantité de chaleur exprimée par la formule :

$$Q = \frac{1,27}{n}$$

Cette expression représente une hyperbole équilatère; donc la chaleur dégagée par la dilution est en raison inverse de la quantité d'eau déjà unie avec l'ammoniaque.

Il en résulte que l'union du gaz AzH^3 avec nH^2O^2 dégagera $8^{cal},82 - \frac{1,27}{n}$.

La dilution de l'ammoniaque cesse de donner lieu à des effets thermiques appréciables à partir de $9H^2O^2$ environ, c'est-à-dire d'une concentration voisine de celle pour laquelle la dilution de la potasse ou de la soude commence à absorber de la chaleur.

Le volume moléculaire d'une solution d'ammoniaque

$$AzH^3 + nH^2O^2$$

peut être représenté par :

$$V = 18\, n + 24 + \frac{1,2}{n}.$$

On voit que la différence entre le volume de la solution et celui de l'eau qu'elle renferme ($18\, n$) tend vers une valeur constante, à mesure que la liqueur devient

plus étendue, précisément comme pour les hydracides; mais il se présente cette différence remarquable que les solutions des hydracides se contractent quand on les étend d'eau, tandis que les solutions ammoniacales se dilatent par la dilution, et cela malgré la chaleur dégagée dans la réaction. (*Essai de mécanique chimique de M. Berthelot*, t. I, p. 394, et t. II, p. 147.)

M. Berthelot pense qu'il est possible que, suivant les proportions d'eau mises en présence du gaz ammoniac, il se produise plusieurs hydrates définis, distincts de l'hydrate cristallisable $AzH^3,2HO$, dont nous avons parlé plus haut. Mais, quoi qu'il en soit, ces combinaisons sont excessivement instables et se comportent comme le ferait une dissolution gazeuse.

Ainsi, soumise à l'action de la chaleur, une solution ammoniacale commence à bouillir à une température d'autant plus basse qu'elle contient plus de gaz, et l'on voit cette température s'élever d'une manière continue jusqu'à 100° sans présenter aucun point d'arrêt.

D'autre part, si l'on place une solution ammoniacale dans le vide, en maintenant sa température constante, et qu'on note la tension du gaz dégagé, puis qu'après avoir extrait à plusieurs reprises le gaz abandonné par la solution, on mesure à nouveau la force élastique du gaz ammoniac renfermé dans l'appareil, on ne retrouve pas le chiffre primitif, comme cela aurait lieu avec un composé défini, mais une valeur qui va sans cesse en décroissant à mesure que la quantité de l'ammoniaque contenue dans la liqueur diminue elle-même.

Ainsi M. Isambert, en opérant comme nous venons de l'indiquer, a trouvé les nombres suivants :

Entre 21°, et 22°,5 Tensions	A 48° Tensions
636mm	514mm
524	502
510	485
500	472
490	465
481	453
474	
466	
460	
438	
423	
406	
398	
383	
373	
360	

En résumé, si on fait bouillir une solution ammoniacale, si on la place dans le vide, ou même si on l'abandonne à l'air, elle perd tout le gaz qu'elle contenait.

La dissolution du gaz ammoniac dans l'eau est appelée *ammoniaque* ou *alcali volatil*. Elle est fréquemment utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie.

Les tables suivantes, dont la première est due à Carius et la seconde à M. Wachsmuth, donnent la richesse de solutions ammoniacales de densités déterminées :

Richesse en ammoniaque pour 100	Densité prise à 14°	Richesse en ammoniaque pour 100	Densité prise à 14°
1	0,9959	19	0,9283
2	0,9915	20	0,9251
3	0,9873	21	0,9221
4	0,9831	22	0,9191
5	0,9790	23	0,9162
6	0,9749	24	0,9133
7	0,9709	25	0,9106
8	0,9670	26	0,9078
9	0,9634	27	0,9052
10	0,9593	28	0,9026
11	0,9556	29	0,9001
12	0,9520	30	0,8976
13	0,9484	31	0,8953
14	0,9449	32	0,8929
15	0,9414	33	0,8907
16	0,9380	34	0,8885
17	0,9347	35	0,8864
18	0,9314	36	0,8844

Densité à 12°	AzH^3 par kilogr.	AzH^3 par litre	1 litre représente un mélange de Eau en c. c.	AzH^3 liq. en c. c.
0,870	384gr,4	334gr,5	535cc,5	464cc,5
0,875	365, 7	320, 0	555, 0	445, 0
0,880	347, 2	305, 5	574, 5	425, 2
0,885	329, 4	289, 4	593, 6	406, 4
0,890	311, 6	277, 3	612, 7	387, 3
0,895	294, 4	263, 4	631, 6	368, 4
0,900	277, 3	249, 5	650, 5	349, 5
0,905	260, 9	236, 1	668, 9	331, 1
0,910	244, 9	222, 8	687, 2	312, 8
0,915	229, 2	209, 7	705, 3	294, 7
0,920	213, 4	196, 3	723, 7	276, 3
0,925	198, 2	183, 3	742, 2	257, 8
0,930	182, 9	170, 1	759, 9	240, 1
0,935	167, 9	157, 0	778, 0	222, 0
0,940	152, 9	143, 7	796, 3	203, 7
0,945	138, 5	130, 0	814, 2	185, 8
0,950	124, 2	118, 0	832, 0	168, 0

Densité à 12°	AzH^3 par kilogr	AzH^3 par litre	1 litre représente un mélange de Eau en c. c.	AzH^3 liq. en c. c.
0,955	110, 5	105, 5	849, 5	150, 5
0,960	97, 0	93, 1	866, 9	132, 1
0,965	83, 5	80, 5	884, 5	115, 5
0,970	70, 2	68, 0	902, 0	98, 0
0,975	57, 7	56, 2	918, 8	81, 2
0,980	45, 3	44, 3	935, 7	64, 3
0,985	33, 1	32, 5	952, 5	47, 5
0,990	21, 0	20, 7	969, 3	30, 7

(*Archiv der Pharmacie* (3), t. VIII, p. 510.)

La solution ammoniacale du commerce renferme souvent des impuretés, notamment du chlorhydrate d'ammoniaque, entraîné par le courant gazeux lorsqu'on a employé ce sel à sa préparation, de la chaux, entraînée de même, du carbonate d'ammoniaque, quand la chaux qui a servi à l'opération était carbonatée ou quand la solution a été exposée au contact de l'air, du cuivre ou du plomb provenant des appareils dans lesquels s'est effectuée la préparation, enfin des matières goudronneuses, dues aux impuretés des sels ammoniacaux employés.

Quand elle est pure, la solution ammoniacale doit être incolore ; elle doit se volatiliser sur une lame de platine sans laisser de résidu. Elle ne doit pas se troubler par l'eau de chaux et après saturation par l'acide azotique, elle ne doit précipiter ni par le chlorure de baryum, ni par l'azotate d'argent ; enfin elle ne doit pas se colorer par l'acide sulfhydrique.

Les différentes impuretés minérales que nous avons énumérées précédemment peuvent être facilement caractérisées par les réactifs employés d'ordinaire à la recherche de ces substances. Quant aux matières organiques qui peuvent exister en solution dans l'ammoniaque, parmi les caractères pouvant servir à en reconnaître la présence, nous indiquerons le suivant : l'influence la plus nuisible de ces matières est d'empêcher la précipitation complète de certains oxydes métalliques et en particulier de l'oxyde de fer. On pourra donc essayer l'action de l'ammoniaque sur un sel de peroxyde de fer ; le précipité formé étant séparé par filtration, on constate au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque si la précipitation du fer est complète.

Pour constater la présence de ces matières goudronneuses, M. Kupfferschlaeger a proposé l'emploi de l'acide azotique.

On verse peu à peu l'ammoniaque que l'on veut essayer dans un petit tube bouché à son extrémité, contenant quelques centimètres cubes d'acide azotique incolore et étendu du quart de son volume d'eau. Si l'ammoniaque renferme des matières goudronneuses, une coloration rouge groseille apparaît immédiatement et devient brune à mesure que l'on en verse davantage ; en outre, le mélange s'échauffant considérablement exhale manifestement l'odeur de goudron, si l'on a soin de ne pas ajouter l'ammoniaque en excès.

L'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions donne aussi une coloration rouge et l'acide sulfurique une coloration brune plus ou moins foncée, mais l'acide

azotique constitue un réactif plus sensible. (*Bull. de la Société chimique*, t. XXIII, p. 256.)

On peut éviter la présence dans la solution ammoniacale de ces matières goudronneuses en purifiant préalablement le sulfate d'ammoniaque qui doit servir à sa préparation. A cet effet, on chauffe ce sel avec de l'acide sulfurique et un peu d'acide azotique jusqu'à décoloration complète.

D'ailleurs il est facile de préparer pour les laboratoires une solution d'ammoniaque pure en soumettant à une douce chaleur l'ammoniaque ordinaire du commerce placée dans un ballon avec un peu de chaux et recueillant le gaz qui s'en dégage dans de l'eau distillée bouillie.

La solution ammonicale dissout certains composés insolubles dans l'eau, tels que les oxydes de chrome, d'étain, de cadmium, de zinc et d'argent. Les composés ainsi formés sont décomposés par la chaleur, quelquefois avec explosion. Beaucoup de sels sont également solubles dans l'ammoniaque, notamment les phosphates, les chlorure et bromure d'argent, etc. Dans quelques cas, il y a simplement solution ; dans d'autres, il y a combinaison.

Solubilité dans les liqueurs alcalines et salines. — Le coefficient de solubilité de l'ammoniaque dans les solutions de potasse est moindre que dans l'eau pure, et d'autant moindre que ces solutions sont plus concentrées. Ainsi une solution renfermant 24gr,25 de potasse dissout à 16° deux fois moins d'ammoniaque que l'eau pure et une solution saturée de potasse n'en dissout que $\frac{1}{60}$. Il en est de même pour la soude.

Les solutions d'azotate de soude et d'ammoniaque dissolvent la même quantité d'ammoniaque que l'eau, et cependant l'azotate de soude sec n'absorbe pas le gaz ammoniac, tandis que l'azotate d'ammoniaque sec en absorbe beaucoup, comme on le verra plus loin.

Les solutions d'azotate de chaux dissolvent plus de gaz ammoniac que l'eau, sans qu'on puisse invoquer une action chimique.

M. Raoult, qui a fait ces expériences, admet comme loi générale que pour les solutions dont le point d'ébullition ne dépasse pas 110°, la différence entre le coefficient de solubilité du gaz ammoniac dans l'eau et dans les solutions plus ou moins concentrées d'un même sel est proportionnelle au poids du sel contenu dans un volume constant du liquide. (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1078.)

L'alcool et l'éther dissolvent de fortes proportions de gaz ammoniac.

Absorption par le charbon. — Le charbon de bois récemment calciné peut aussi absorber le gaz ammoniac en grande quantité ; c'est le gaz qui est condensé en plus grande proportion par ce corps poreux.

1cc ou 1gr,57 de charbon de fusain absorbe 178cc de gaz ammoniac.

Pour 1 équivalent de ce gaz absorbé, on constate un dégagement de chaleur de 8cal,4.

Liquéfaction du gaz ammoniac. — Le gaz ammoniac peut être facilement liquéfié ; il suffit pour cela de le soumettre à la température de — 40° sous la pression

ordinaire (Bunsen, MM. Loir et Drion) ou à 0° sous une pression de 4,5 atmosphères ou encore à 10° sous 6,4 atmosphères.

On peut encore obtenir facilement une petite quantité d'ammoniaque liquide en utilisant la dissociation du chlorure d'argent ammoniacal (Faraday).

Le chlorure d'argent forme en effet avec le gaz ammoniac deux composés, l'un $AgCl,3AzH^3$, qui prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur du chlorure d'argent maintenu à 0° ou au-dessous, et dans ces conditions le chlorure absorbe plus de 300 fois son volume d'ammoniaque; l'autre $2AgCl,3AzH^3$, qui se forme lorsque la température est comprise entre 20 et 65°.

M. Isambert a déterminé les tensions de dissociation de ces composés à différentes températures; le premier notamment lui a fourni les résultats suivants :

Température	Tension de dissociation
0,0	293 millimètres.
10,6	505
17,5	655
24,0	937
28,0	1355
34,2	1713
48,5	2414
51,5	4132
54,0	4641
57,0	4880

(Isambert. — *Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux*, Ann. scient. de l'École normale sup., 1868.)

On voit, par les chiffres contenus dans le tableau précédent, que pour obtenir le chlorure $AgCl,3AzH^3$, il ne faut pas que la température dépasse beaucoup 17°,5; à cette température, la tension de dissociation du chlorure ammoniacal est inférieure à 760mm, mais à 24° cette tension est de 937mm, c'est-à-dire que le composé précédent se détruirait dans une atmosphère d'ammoniaque dont la pression serait de 760mm. Au delà de 20° environ, on ne peut donc obtenir que le chlorure $2AgCl,3AzH^3$.

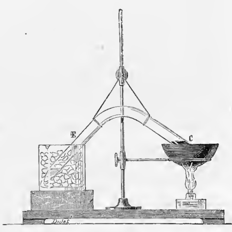


Fig. 114.

Si donc on enferme une certaine quantité du composé $AgCl,3AzH^3$ dans le tube en V de Faraday (fig. 114) et qu'on chauffe vers 50° la branche AC de ce tube contenant le chlorure d'argent ammoniacal, tandis que la branche CB est entourée de glace, le gaz ammoniac qui se dégage va se condenser en B.

En effet, la tension de l'ammoniaque liquide à 0° est de 4,16 atmosphères; donc,

si l'on chauffe le chlorure à une température telle que sa tension de dissociation soit supérieure à cette pression, sa décomposition aura lieu, le gaz se liquéfiant au fur et à mesure qu'il se dégage.

Lorsqu'on cesse de chauffer le chlorure d'argent et de refroidir la branche CB, l'ammoniaque se combine de nouveau avec le chlorure d'argent, de sorte que le même tube peut servir à répéter indéfiniment l'expérience.

L'ammoniaque liquéfiée est un liquide incolore, très mobile, dont la densité est 0,65 à 0°.

Elle se dilate beaucoup sous l'action de la chaleur. Son coefficient de dilatation est 0,0015 environ entre 0 et 10°. Elle bout à — 33°,7 sous la pression de 0^m,7493 (Bunsen), à — 35°,7 d'après MM. Drion et Loir.

Regnault a déterminé la force élastique de la vapeur fournie par l'ammoniaque liquéfiée à différentes températures :

Temp.	Pression	Temp.	Pression
— 78°,2	157^{mm},95	— 10°	2149^{mm},52
— 40	528, 61	0	3162, 87
— 30	876, 58	+ 10	4612, 19
— 25	1112, 12	+ 20	6467, 00
— 20	1397, 74	+ 30	8832, 20
		+ 40	11776, 42

Si on soumet l'ammoniaque liquéfiée à la température de — 75°, obtenue par l'évaporation dans le vide d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, et en même temps à une pression de 20 atmosphères, l'ammoniaque se solidifie et se présente alors sous la forme d'une masse blanche, cristalline, transparente, plus lourde que l'ammoniaque liquide ; son odeur est faible, parce qu'à cette basse température la tension de sa vapeur n'est pas considérable.

M. Gore a étudié le pouvoir dissolvant de l'ammoniaque liquéfiée sur un grand nombre de substances. Parmi les corps simples, les seuls qui se soient dissous sont les métaux alcalins, le soufre, le phosphore et l'iode. Parmi les sels, les plus solubles dans ce liquide sont les nitrates, les chlorures, les bromures et les iodures. Les oxydes, les fluorures, les carbonates, les sulfures et les sulfates sont en général insolubles. (*Philosophical Magazine*, t. XLIV, p. 315.)

M. W. Weyl (Poggendorff's *Annalen der Physik und Chemie*, t. CXXI, p. 601) a réalisé cette dissolution des métaux alcalins dans l'ammoniaque liquéfiée en opérant de la manière suivante : il a pris un tube ayant la forme ci-dessous (fig. 115). Il a introduit dans la branche *b* des morceaux de potassium, puis dans la branche *a* du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac, ensuite il a fermé à la lampe l'extrémité *c* et a plongé le coude renfermant le chlorure d'argent dans un bain de chlorure de calcium. En élevant peu à peu la température de ce dernier jusqu'au point d'ébullition, il a vu se gonfler les morceaux de potassium, de petits globules brillants sortir de la masse du métal, le couvrir tout entier, prendre enfin une teinte bronzée, en même temps que le tout se liquéfiait. La branche *b* s'échauffe, aussi convient-il de

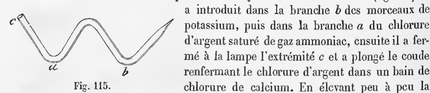


Fig. 115.

la plonger dans de l'eau froide. Le nouveau corps recouvre en partie la paroi intérieure du tube, tandis qu'une autre partie se rassemble au fond du coude sous forme d'un liquide mobile. Celui-ci est opaque. Sous l'incidence perpendiculaire, il montre un état métallique et une couleur rouge de cuivre foncée, quelquefois pourpre. Sous des incidences très obliques, il offre la couleur du laiton, avec une teinte verdâtre.

La réaction terminée, si on laisse refroidir la partie *a* qui renferme le chlorure d'argent, l'ammoniaque abandonne le potassium, qui au bout d'un jour n'en renferme plus trace. Dans les mêmes circonstances, le sodium se comporte comme le potassium.

Pour M. Weyl, les corps qui prennent ainsi naissance sont des combinaisons de l'ammoniaque avec les métaux alcalins ; ce sont des ammoniums. Le composé fourni par le potassium, par exemple, aurait pour formule $Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ K \end{matrix} \right.$

M. Seeley, qui a repris ces expériences, considère les corps précédents comme des dissolutions des métaux alcalins dans l'ammoniaque liquide. (*Chem. News*, t. XXIII, p. 169.)

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES.

L'ammoniaque est un irritant énergique. Respirée en proportion un peu considérable, elle agit vivement sur les muqueuses atteintes en déterminant une douleur vive et en provoquant des larmes, mais cette influence se dissipe rapidement, si l'action du gaz alcalin a été de peu de durée. Si au contraire elle est longtemps prolongée, les conséquences peuvent être plus graves. Ainsi les ophthalmies dont sont souvent affectés les ouvriers qui vident les fosses d'aisances sont attribuées à son action.

Dans les cas d'intoxication par ingestion, on observe des brûlures de la langue et du palais et de violentes douleurs d'estomac ; on traite par des boissons vinaigrées.

On emploie l'ammoniaque à l'extérieur pour amener la rubéfaction de la peau ou même la vésication, ainsi que pour cautériser les piqûres d'abeilles, de moustiques et les morsures de vipères.

Étendue de beaucoup d'eau, elle calme la douleur causée par les brûlures.

Son odeur excitante peut servir à ranimer les personnes tombées en syncope.

L'ammoniaque est quelquefois administrée à l'intérieur à petites doses pour combattre les effets de l'ivresse alcoolique. On se contente ordinairement de faire boire de l'eau contenant quelques gouttes d'ammoniaque.

Les vétérinaires l'utilisent pour dissiper le gonflement énorme et souvent mortel qui se produit chez les ruminants qui ont mangé trop de fourrages humides. Cet accident, connu sous le nom d'*empansement* ou de *météorisation*, est dû à la présence dans leur appareil digestif d'une grande quantité d'acides carbonique et sulfhydrique. Pour absorber ces gaz, on fait avaler à ces animaux de 20 à 30 grammes d'ammoniaque mélangés à quelques litres d'eau.

M. J. Meyer a employé le gaz ammoniac, dégagé dans l'air en faible proportion, pour éviter l'influence funeste des vapeurs de mercure sur la santé des ouvriers dans les ateliers d'étamage de la glacerie de Chauny.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le gaz ammoniac réagit comme un alcali sur le papier rouge de tournesol et sur la teinture de violettes. Cette propriété lui a fait donner le nom d'*alcali volatil.*

Le plus ordinairement, on reconnaît le gaz ammoniac aux trois caractères suivants : 1° à son odeur ; 2° à son alcalinité ; 3° aux fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qu'il produit en présence d'une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique.

Si l'on place l'un à côté de l'autre deux verres contenant l'un une solution d'ammoniaque, l'autre d'acide chlorhydrique, les deux gaz incolores que laissent dégager ces deux liquides se combinent et forment au-dessus et autour des verres un nuage épais, qui n'est autre chose que du chlorhydrate d'ammoniaque.

Action de la chaleur et de l'électricité. — Le gaz ammoniac est décomposé par la chaleur, mais difficilement. Si on le fait passer à travers un tube rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge vif (fig. 116), il est en partie décom-

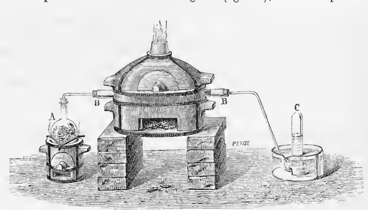


Fig. 116.

posé et l'on recueille à l'autre extrémité un mélange d'azote et d'hydrogène, qui se trouvent dans le rapport de 1 vol. d'azote à 3 vol. d'hydrogène.

Cette décomposition du gaz ammoniac par la chaleur est beaucoup facilitée, si l'on place dans le tube de porcelaine que le gaz doit traverser des fils de platine, d'or, d'argent, de fer ou de cuivre.

Lorsqu'on a employé dans cette expérience ces deux derniers métaux, on peut constater que leurs propriétés physiques sont entièrement modifiées. Ces métaux sont devenus très cassants, et cependant ils n'ont pas changé de poids. Certains chimistes ont pensé qu'à un certain moment ces métaux se sont combinés avec

l'azote de l'ammoniaque pour former des azotures, mais que ces composés ont été ensuite décomposés. Le changement observé dans la texture de ces corps serait la conséquence de ces combinaisons et décompositions successives.

M. Schrœtter a fait des expériences sur cette décomposition du gaz ammoniac par le cuivre. Pour expliquer le changement d'aspect qu'éprouve ce métal, il lui semble qu'on ne peut admettre que cet effet soit dû à la formation préalable d'une combinaison du cuivre soit avec l'hydrogène, soit avec l'azote, vu la composition des gaz à leur sortie de l'appareil. Tout ce qu'on pourrait admettre, c'est que le cuivre retient de l'ammoniaque. Or l'expérience faite en oxydant un poids donné de ce cuivre donne des nombres qui s'accordent très sensiblement avec les nombres fournis par le calcul pour du cuivre chimiquement pur. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXVII.)

On peut aussi décomposer l'ammoniaque en soumettant ce gaz à l'action d'une série d'étincelles électriques.

Pour faire cette expérience, on emploie la disposition ci-contre. Une certaine quantité de gaz ammoniac est introduite dans une sorte d'eudiomètre E (fig. 117)

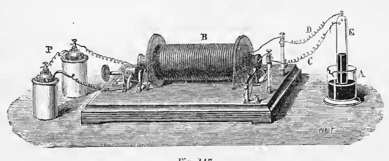


Fig. 117.

placé sur une cuve à mercure A et communiquant par les fils D, C aux deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff B. Sous l'influence des étincelles, l'ammoniaque est décomposée en ses éléments, et l'on constate que le volume du gaz devient double. Cependant, même après plusieurs heures, il reste des traces d'ammoniaque non décomposée, car si l'on fait passer dans le gaz une bulle d'acide chlorhydrique, il apparaît une fumée blanche due à la formation d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette dernière réaction est excessivement sensible, car elle permet de déceler dans un petit volume de gaz la présence d'un millième de milligramme d'ammoniaque.

La présence dans l'eudiomètre de cette petite quantité de gaz ammoniac non décomposé s'explique du reste facilement. Nous verrons en effet bientôt qu'en faisant passer des étincelles électriques dans un mélange d'azote et d'hydrogène, une très petite quantité de ces gaz se combine pour former de l'ammoniaque.

Dans le gaz ammoniac, la décharge d'induction est rose et entourée d'une large auréole jaune. Le gaz ammoniac est également décomposé en ses éléments lorsqu'on le laisse quelque temps en présence d'un fil de platine rougi par le passage d'un courant énergique.

Action de l'oxygène. — Le gaz ammoniac est peu combustible : une bougie plongée dans une éprouvette remplie de ce gaz s'éteint immédiatement ; mais lorsqu'on fait arriver le gaz par un tube effilé dans une cloche pleine d'oxygène, on peut l'enflammer ; il brûle alors avec une flamme jaune.

On peut aussi faire cette expérience en plongeant dans un ballon rempli de gaz ammoniac, dégagé par l'ébullition d'une certaine quantité de dissolution ammoniacale qui occupe le fond du vase, un tube recourbé à travers lequel se dégage de l'oxygène. Au moment où l'on introduit le tube dans le ballon, on allume le mélange gazeux et la combustion continue aussi longtemps que la solution fournit de l'ammoniaque.

On peut encore réaliser facilement et sans danger cette combustion à l'aide du chalumeau à ouvertures concentriques qui sert ordinairement pour l'oxygène et l'hydrogène. (Heintz, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 102.)

Un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène détone avec violence à l'approche d'un corps enflammé ou sous l'influence d'une étincelle électrique, pourvu que pour 1 volume d'ammoniaque il y ait plus de 0,6 volume et moins de 3,17 volumes d'oxygène. Il se forme de l'eau et de l'azote :

$$AzH^3 + 3\,O = Az + 3\,HO.$$

Mais en outre il se produit généralement de l'acide hypoazotique ou de l'azotate d'ammoniaque, suivant que l'oxygène ou l'ammoniaque se trouve en excès.

M. Berthelot a déterminé la chaleur produite par la combustion du gaz ammoniac dans l'oxygène, en opérant dans la chambre à combustion de verre qu'il a imaginée. Lorsque l'expérience est bien conduite, il se produit seulement de l'azote et de l'eau, et si celle-ci manifeste quelque indice de la présence de composés oxygénés de l'azote, la dose n'en surpasse pas quelques dix-millièmes, c'est-à-dire qu'elle est négligeable. L'eau se condense en majeure partie dans le tube à combustion, le surplus sur la potasse solide de deux tubes en U reliés au précédent.

Le poids de l'eau est fourni par la variation de poids de la chambre (remplie d'oxygène pur) et des tubes en U. On en déduit celui de l'ammoniaque brûlée : 27 grammes d'eau étant fournis par 17 grammes d'ammoniaque.

La chaleur dégagée, rapportée à 17 grammes de gaz ammoniac, a été trouvée, comme moyenne de 5 expériences, de $+ 91^{cal},3$.

Il est facile de tirer de là la chaleur de formation de l'ammoniaque sans s'appuyer sur une autre donnée que sur la chaleur de formation de l'eau. Celle-ci étant :

$$H + O = HO \text{ liquide dégage } + 34^{cal},5$$

on en déduit :

$$Az + H^3 = AzH^3 \text{ gaz, dégage } + 103,5 - 91,3 = + 12,2.$$ (*C. R.*, t. LXXXIX, p. 877.)

Lorsque le mélange de gaz ammoniac et d'oxygène rencontre du platine qui vient d'être chauffé au rouge, l'oxydation de l'ammoniaque a encore lieu, mais comme elle se produit à une température moins élevée, on constate surtout la production d'azotite d'ammoniaque. M. Krant a réalisé cette expérience de la manière suivante (fig. 118) :

Dans un vase à précipités, à fond mince, on introduit une solution ammoniacale à 20 p. 100. On place le vase sur une toile métallique disposée au-dessus d'une lampe et l'on y suspend une spirale de platine à 15 ou 20 tours, le fil ayant une épaisseur de $0^{mm},5$. Le bout de la spirale n'atteint pas le niveau supérieur du liquide. On fait passer dans celui-ci un courant d'oxygène à l'aide d'un gazomètre auquel on adapte un tube recourbé qui va plonger au fond du vase. Si maintenant on fait rougir la spirale et qu'on la plonge rapidement dans le vase, on voit aussitôt son incandescence augmenter et le vase se remplir de fumées blanches d'azotite d'ammoniaque, auxquelles succèdent des vapeurs rouges d'acide hypoazotique ; d'un autre côté, les parois du tube abducteur se recouvrent d'une croûte blanche d'azotite d'ammoniaque.

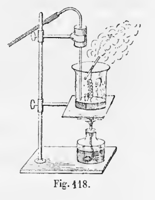


Fig. 118.

Si l'on chauffe la solution ammoniacale, le mélange de gaz ammoniac et d'oxygène s'enflamme dans le vase, avec une explosion inoffensive. En même temps, la spirale se refroidit au-dessous de la température rouge, mais au bout de quelques instants elle rougit de nouveau et l'inflammation du mélange gazeux se répète. On peut reproduire ces phénomènes autant de fois qu'on le désire.

Il est convenable de suspendre le fil de platine à l'aide d'un bouchon long et étroit auquel il est fixé et que l'on place transversalement au-dessus de l'ouverture du vase. Les explosions le déplacent quelquefois.

Lorsqu'on fait arriver l'oxygène très rapidement dans la solution ammoniacale chaude, on voit quelquefois les bulles s'enflammer sous le liquide. L'inflammation est continue et produit le son de l'harmonica chimique, lorsque l'ouverture du tube abducteur est amenée immédiatement au-dessus du niveau du liquide; la flamme apparaît alors comme une bulle verte suspendue au bout du tube. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 69.)

La transformation de l'ammoniaque en composés oxygénés de l'azote s'effectue encore facilement en opérant ainsi :

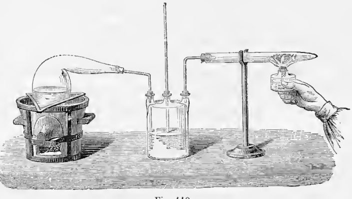


Fig. 119.

On fait passer un courant d'oxygène dans un flacon A (fig. 119) contenant une

dissolution concentrée d'ammoniaque ; le mélange d'oxygène et de gaz ammoniac sortant de ce flacon se rend dans un tube CD contenant de la mousse de platine légèrement chauffée. On constate qu'il s'échappe de ce tube des vapeurs, rougissant fortement le papier de tournesol, constituées par de l'acide azotique, de l'acide azoteux et de l'acide hypoazotique. Il se forme en même temps de l'azotate et de l'azotite d'ammoniaque qui se déposent en partie dans le tube CD.

En arrosant du noir de platine avec la solution ammoniacale, il se produit à la température ordinaire de l'azotite d'ammoniaque.

Le platine n'est pas le seul métal susceptible de déterminer l'oxydation de l'ammoniaque.

Si dans un flacon contenant de l'air et de la tournure de cuivre on verse une petite quantité d'une solution ammoniacale, de façon à mouiller les copeaux de cuivre, il se forme bientôt dans le flacon des fumées blanches d'azotite d'ammoniaque.

Dans la préparation de la liqueur de Schweitzer, lorsqu'on fait filtrer à plusieurs reprises une solution d'ammoniaque sur de la tournure de cuivre au contact de l'air, M. Peligot a montré qu'il se forme des quantités très appréciables d'azotite d'ammoniaque.

Dans ces circonstances, il y a oxydation simultanée du métal et de l'ammoniaque.

MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont trouvé qu'il existe un rapport sensiblement constant entre la quantité d'oxyde de cuivre et celle de l'acide azoteux qui prennent naissance dans cette action de l'ammoniaque sur le cuivre en présence de l'air. La proportion d'oxygène qui se fixe sur le cuivre serait précisément double de celle qui se fixe sur l'ammoniaque. De sorte que la réaction serait représentée par les deux équations :

$$6\,O + AzH^3 = AzO^3 + 3\,HO$$
$$12\,O + 12\,Cu = 12\,CuO$$

(*Ann. de chimie et de physique* (4), t. I, p. 381.)

Les corps poreux en général paraissent pouvoir provoquer l'oxydation de l'ammoniaque, mais avec une énergie beaucoup moindre que les métaux précédents.

M. Dumas a montré que lorsqu'on dirige un courant d'air humide mêlé d'ammoniaque sur de la craie humectée avec une dissolution de potasse, la température étant élevée vers 100°, il se forme au bout de quelques jours une quantité notable de nitrate de potasse. (*Comptes rendus*, t. XXIII, p. 1020.)

L'*ozone*, mis en présence du gaz ammoniac, oxyde immédiatement les deux éléments qui le constituent : il y a formation d'eau et d'acides azoteux et azotique qui s'unissent à l'excès du gaz alcalin :

$$2AzH^3 + 8\,O = AzH^4O, AzO^5 + 2HO.$$

Il suffit de verser quelques gouttes d'une solution ammoniacale dans un flacon rempli d'oxygène ozoné pour que celui-ci se remplisse de suite d'épaisses fumées blanches d'azotate et d'azotite d'ammoniaque.

Certains *réactifs oxydants* peuvent agir de même sur l'ammoniaque.

Si l'on ajoute à une solution ammoniacale du permanganate de potasse, surtout sous l'influence de la chaleur, l'acide permanganique est décomposé : du bioxyde

de manganèse hydraté se précipite, tandis que l'oxygène va oxyder l'ammoniaque en donnant de l'eau et de l'acide azoteux ou de l'acide azotique, suivant la quantité de permanganate employée, qui se combinent à la potasse. (Cloëz et Guignet, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 710.)

D'après Schœnbein, de l'oxyde de cuivre, mis en présence de l'ammoniaque dans un vase contenant de l'oxygène, donne lieu à la production d'une quantité notable d'azotite d'ammoniaque qui détermine la dissolution de l'oxyde de cuivre. Car, comme l'a montré Berzélius, l'oxyde de cuivre est insoluble dans une solution d'ammoniaque pure, mais il se dissout si l'on ajoute à la liqueur une trace d'un sel ammoniacal quelconque.

Les hypochlorites et les hypobromites donnent avec l'ammoniaque de l'azote et de l'eau :

$$2AzH^3 + 3(KO,ClO) = 3KCl + 6HO + 2Az.$$

Si c'est l'acide hypochloreux lui-même que l'on fasse agir sur l'ammoniaque, la réaction est la même, mais le chlore se dégage. D'après M. Balard, en opérant avec des liqueurs convenablement refroidies, il peut se former du chlorure d'azote.

Les composés oxygénés de l'azote agissent d'une manière analogue sur l'ammoniaque, quelques-uns à la température ordinaire, mais tous sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique.

Selon Dulong, le gaz ammoniac est violemment décomposé à la température ambiante par l'acide hypoazotique liquide ou en vapeur avec formation d'azote, d'eau et de bioxyde d'azote. Soubeiran a obtenu dans cette expérience de l'azote, de l'eau et de l'azotite d'ammoniaque.

Le gaz ammoniac agit à la température ordinaire sur le bioxyde d'azote en le ramenant à l'état de protoxyde.

Le gaz ammoniac, mélangé à du bioxyde d'azote dans la proportion de 3 équivalents de bioxyde pour 2 équivalents d'ammoniaque, s'enflamme au contact d'une allumette, et, d'après M. W. Henry, détone sous l'influence de l'étincelle électrique.

Ce fait est remarquable, car des mélanges de bioxyde d'azote avec de l'hydrogène, ou de l'oxyde de carbone ou de formène ne s'enflamment pas, et cependant pour ces derniers mélanges les températures de combustion théorique sont plus élevées que pour le mélange de bioxyde d'azote et d'ammoniaque. M. Berthelot explique cette anomalie par la propriété que possède l'acide hypoazotique de réagir à froid sur le gaz ammoniac. Il admet qu'une petite quantité de bioxyde d'azote détruite par l'étincelle, avec formation d'oxygène libre, détermine une nouvelle réaction, qui dégage de la chaleur et propage aisément la combustion du mélange.

On s'explique de même que l'action du bioxyde d'azote sur le gaz ammoniac soit facilitée par l'addition d'oxygène à ce mélange : à froid il se forme de l'azote et de l'azotite d'ammoniaque, lequel à une plus haute température se résout en azote et eau :

$$AzO^2 + O + AzH^3 = 2Az + 3HO.$$

(Berthelot. *Sur les combustions opérées par le bioxyde d'azote*, in *Compt. rend.*, t. XCIII, p. 668.)

Pelouze a utilisé ces réactions de l'ammoniaque sur les composés oxygénés de l'azote pour débarrasser l'acide sulfurique des composés nitreux qu'il renferme

presque toujours. Il a conseillé d'ajouter pendant la concentration de l'acide quelques millièmes de son poids de sulfate d'ammoniaque. (Pelouze, *Sur la décomposition de l'ammoniaque par les combinaisons de l'azote avec l'oxygène*, in *Ann. de chimie et de phys.* (3), t. II, p. 47.)

Action du soufre, du sélénium et du tellure. — A une température élevée, la vapeur de soufre, en agissant sur le gaz ammoniac, donne du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'azote :

$$4AzH^3 + 3S = 3(AzH^3, HS) + Az.$$

D'après Brunner, la solution ammoniacale, chauffée vers 90° avec de la fleur de soufre, en dissout une petite quantité et se colore en jaune.

Si l'on chauffe à 100° en tubes scellés une solution ammoniacale ayant pour densité 0,885 avec le tiers de son poids de soufre, celui-ci finit par se dissoudre ; la liqueur devient rouge et contient des polysulfures d'ammonium. Évaporée, cette liqueur laisse un résidu qui est décomposé par l'eau en soufre et hyposulfite d'ammoniaque. (Flückiger, *Journ. de pharm.* (3), t. XLV, p. 453.)

Le sélénium, chauffé en vase clos avec de l'ammoniaque, donne une solution incolore contenant du sélénhydrate d'ammoniaque et un peu de sélénite.

Le tellure, dans les mêmes conditions, donne du tellurite en abondance.

Action du chlore, du brome et de l'iode. — Le chlore décompose l'ammoniaque en s'emparant de son hydrogène et mettant l'azote en liberté.

Si l'on fait arriver par un tube effilé un courant de gaz ammoniac dans un flacon rempli de chlore sec, l'ammoniaque s'enflamme en produisant des fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3, HCl) + Az.$$

Le chlore décompose également l'ammoniaque en solution dans l'eau, mais l'action est moins énergique ; elle n'est pas accompagnée de lumière. Si le chlore es employé en excès, il agit sur le chlorhydrate d'ammoniaque formé et il se produit un composé très détonant, nommé *chlorure d'azote*, auquel on attribue la formule $AzCl^3$.

Lorsqu'à de l'eau de chlore on mélange une solution ammoniacale en excès, ce que l'on reconnaît à la teinte brune que prend un papier de curcuma plongé dans le liquide, Schœnbein a constaté que ce mélange conserve encore le pouvoir de détruire les solutions d'indigo, de bleuir énergiquement l'empois d'amidon ioduré, de décolorer ce réactif lorsqu'il est employé en excès, de bleuir la teinture de gaïac fraîche ; en un mot, qu'il agit comme une solution d'hypochlorite alcalin, et, lorsque l'excès d'ammoniaque n'est pas trop fort, il présente même l'odeur caractéristique de ces sels. Abandonnée à elle-même, la liqueur perd ces propriétés, en dégageant encore des quantités sensibles d'azote. Mise en contact avec de l'eau oxygénée, elle dégage de l'oxygène et perd également ses propriétés.

D'après ces faits, Schœnbein admet que par l'action du chlore sur l'ammoniaque, il y a production d'hypochlorite d'ammoniaque et que le dégagement d'azote résulte

d'une décomposition secondaire de ce sel en chlorhydrate d'ammoniaque, acide chlorhydrique, eau et azote :

$$3(AzH^4O, ClO) = 2Az + AzH^4Cl + 2ClH + 6HO.$$

En même temps que l'hypochlorite, il se forme aussi une petite quantité de chlorate ; en effet, le mélange des solutions de chlore et d'ammoniaque, abandonné à lui-même jusqu'à ce qu'il ait perdu son pouvoir décolorant, est encore capable de détruire la teinture d'indigo quand on l'additionne d'acide chlorhydrique. (Schœnbein, *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 385.)

Le brome agit comme le chlore sur l'ammoniaque.

L'iode peut, sous l'influence de la chaleur, décomposer le gaz ammoniac et produire de l'acide iodhydrique et de l'azote.

Si l'on fait agir le gaz ammoniac sur de l'iode maintenu à une basse température, on obtient un liquide noir, qui, sous l'influence de l'eau, se décompose en iodhydrate d'ammoniaque et en un corps insoluble, très détonant, l'*iodure d'azote*.

Ce dernier corps prend encore naissance lorsqu'on fait agir sur de l'iode pulvérisé la solution aqueuse d'ammoniaque. Bunsen lui donne pour formule $Az^2H^3I^3$ ou AzI^3, AzH^3.

D'après M. Stahlschmidt, quand une solution alcoolique d'iode est mise en contact de la dissolution du gaz ammoniac dans l'eau, il se produirait un corps ayant pour formule AzI^3, et lorsque l'iode et l'ammoniaque seraient mis en présence en solutions alcooliques, il se produirait $AzHI^2$.

Action du phosphore. — Lorsqu'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs de phosphore et du gaz ammoniac, il se forme de l'hydrogène phosphoré et de l'azote.

Du phosphore, enfermé dans un tube scellé avec une solution ammoniacale, devient noir. Cette transformation, qui est accélérée par l'influence de la lumière, demande plusieurs mois pour être complète. Le produit formé dans ces circonstances est dur et cassant ; il peut être réduit en poudre sous l'eau dans un mortier. S'il recèle encore un peu de phosphore non modifié, on peut s'en débarrasser avec le sulfure de carbone ou une solution faible de potasse caustique. Ce corps peut alors être séché à l'air ou à l'étuve. Il émet à l'air lentement de l'ammoniaque et devient jaune. Son odeur rappelle celle de l'acide sulfhydrique. Chauffé jusqu'à 200°, il devient rouge en dégageant de l'hydrogène phosphoré.

Le phosphore rouge dans les mêmes conditions n'est pas attaqué par l'ammoniaque. (Blondlot, *Action de l'ammoniaque sur le phosphore*, in *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1250).

M. Commaille a repris l'étude du composé précédent. Il a constaté que sa formation est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré. Ce corps n'est pas phosphorescent ; il ne fume pas à l'air, il ne s'enflamme pas par le frottement, il ne devient pas jaune orangé sous l'influence de la lumière solaire, comme le fait le phosphure solide Ph^2H. Chauffé à l'air, il devient rouge, puis s'enflamme en projetant des étincelles brillantes, ce qui le distingue du phosphure d'azote jaune. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone. Mis en

ébullition avec de l'eau, il ne dégage aucun gaz ; chauffé avec une dissolution de potasse, il dégage de l'hydrogène.

M. Commaille a cherché à en faire l'analyse en le plaçant au fond d'un tube contenant une longue colonne d'argent, l'air a été chassé par un courant d'acide carbonique. Chauffant alors, il s'est formé du phosphure d'argent et on a recueilli de l'hydrogène. Les nombres trouvés correspondent à la formule Ph^5H. L'auteur ne s'explique pas ce que devient l'azote dans cette réaction (Commaille, *Action de l'ammoniaque sur le phosphore*. *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 263).

Lorsqu'on chauffe du phosphore avec la solution ammoniacale, il se dégage de l'hydrogène phosphoré et l'on obtient un composé de l'ammoniaque avec un oxyde de phosphore. Si, au lieu de la solution aqueuse, on emploie une solution alcoolique d'ammoniaque, ce composé se présente sous forme d'un enduit métallique foncé sur les parois du tube ; il n'est pas décomposé par l'acide sulfurique bouillant ni par la potasse caustique, ce qui le distingue du produit obtenu avec la solution aqueuse. (Flückiger, *Journal de pharm.* (3), tome XLV, p. 453).

Action du carbone. — Le charbon décompose le gaz ammoniac sous l'influence d'une température élevée : il se forme du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène :

$$2AzH^3 + 2C = AzH^3, C^2AzH + 2H.$$

L'hydrogène est toujours accompagné d'une certaine quantité d'azote, provenant de la décomposition de l'ammoniaque. (Langlois, *Action du gaz ammoniac sur les charbons ardents*, in *Annales de chimie et de physique* (3), t. I, p. 111.)

Pour réaliser cette expérience, on fait passer un courant de gaz ammoniac dans

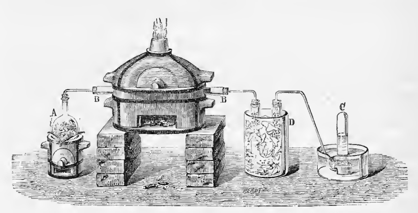


Fig. 120.

un tube de porcelaine (fig. 120) contenant des fragments de charbon de bois et chauffé au rouge ; à la suite du tube en porcelaine, on dispose un tube en U plongé dans un mélange réfrigérant, afin de condenser le cyanhydrate d'ammoniaque qui prend naissance dans cette réaction. L'hydrogène se dégage par le tube abducteur qui fait suite au tube en U.

Action du bore. — Le gaz ammoniac est décomposé au rouge par le bore amorphe : il se forme de l'azoture de bore et de l'hydrogène.

Action des métaux. — Gay-Lussac et Thénard ont reconnu que, lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sur du potassium ou du sodium légèrement chauffé, il se forme des composés de couleur verdâtre qui ont pour formule :

$$AzH^2K \quad AzH^2Na$$

et que l'on nomme *amidures*. Dans cette réaction, un équivalent d'hydrogène se trouve éliminé :

$$AzH^3 + K = AzH^2K + H.$$

Ces composés traités par l'eau régénèrent l'ammoniaque :

$$AzH^2K + 2HO = KO, HO + AzH^3.$$

Ces amidures, soumis à une température plus élevée, se dédoublent en ammoniaque et azotures correspondants :

$$3(AzH^2K) = AzK^3 + 2AzH^3.$$

A une température supérieure, ces azotures se décomposent en métal et azote :

$$AzK^3 = 3K + Az.$$

D'après les expériences de Savart et Despretz, les autres métaux agiraient d'une manière analogue sur le gaz ammoniac. Nous avons vu précédemment que la présence du fer ou du cuivre facilitait considérablement la décomposition de ce gaz par la chaleur et que, l'opération terminée, les propriétés physiques des métaux employés pour cette décomposition se trouvaient tout à fait modifiées. Suivant ces auteurs, il se serait formé à un certain moment des azotures de ces métaux, azotures qui, par suite de la chaleur longtemps prolongée, se seraient ensuite décomposés. Toujours est-il que, si l'on prend soin de ne pas élever la température au delà du rouge naissant, on peut constater que ces métaux ont augmenté de poids d'une manière sensible et qu'il s'est formé des azotures.

M. Carré a observé que le cuivre jaune immergé quelques heures dans une solution ammoniacale faible et à froid devient aussi friable que de l'argile. Le fer, la fonte, l'acier, le plomb restent sans altération dans les mêmes circonstances.

Action des oxydes. — Lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sur les oxydes métalliques, sous l'influence de la chaleur, la plupart sont réduits comme ils le seraient par l'hydrogène; il se dégage de l'azote et de la vapeur d'eau.

Quelquefois, l'azote, au lieu de se dégager, se combine au métal pour former un azoture. Ainsi, fait-on passer du gaz ammoniac sec sur de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde de cuivre légèrement chauffé, on obtient :

$$AzH^3 + 3HgO = 3HO + AzHg^3.$$

Ces azotures correspondent par leur composition à l'ammoniaque; comme elle, ils sont décomposés par la chaleur; quelques-uns se détruisent même à une tem-

pérature à peine supérieure à 100° ou sous l'influence d'un choc avec une violente explosion. La solution ammoniacale dissout un grand nombre d'oxydes métalliques hydratés, notamment les oxydes de cuivre, de zinc, de nikel, de cobalt, etc.

Action de divers composés. — Le gaz ammoniac agit sur un grand nombre de composés.

Il se combine avec le *protochlorure de soufre* en formant le composé $S^2Cl,4AzH^3$, soluble dans l'alcool absolu, décomposable par l'eau en soufre, chlorhydrate et hyposulfite d'ammoniaque. (Martens, *Journ. de Chim. méd.*, t. XIII, p. 430.)

Il se combine avec le *trichlorure de phosphore* dans les proportions de 5 équivalents d'ammoniaque pour 1 équiv. de chlorure, si l'on a soin de refroidir ce dernier, formant une masse blanche que la chaleur décompose en ammoniaque, hydrogène, phosphore et azoture de phosphore $PhAz^2$.

On peut admettre que dans cette action de l'ammoniaque sur le trichlorure de phosphore, il se produit du chlorhydrate d'ammoniaque et un composé Az^3H^6Ph (phosphoroso-triamide).

Le gaz ammoniac agit aussi sur le *perchlorure de phosphore* en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque et un produit $Az^2H^4PhCl^3 = PhCl^3(AzH^2)^2$ que l'on appelle la chlorophosphamide :

$$PhCl^5 + 4\,AzH^3 = Az^2H^4PhCl^3 + 2AzH^4Cl,$$

ou bien encore :

$$PhCl^5 + 4AzH^3 = PhAzCl^2 + 3AzH^4Cl.$$

$PhAzCl^2$ est le chlorazoture de phosphore. (Gladstone et Holmes, *Journ. Chem. Soc.*, t. XXVIII, p. 7.)

L'ammoniaque se combine également avec le chlorure d'antimoine, le chlorure et le fluorure de silicium, etc.

Elle donne avec le sulfure de phosphore le composé $PhS^3,2AzH^3$, avec le sulfure d'arsenic AsS^3,AzH^3.

Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque et de sulfure de carbone dans un tube de porcelaine, ou bien quand on chauffe ensemble, dans un tube fermé, une dissolution alcoolique de gaz ammoniac et de sulfure de carbone, il se forme dans les deux cas de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique :

$$2CS^2 + AzH^3 = C^2AzHS^2 + 2HS.$$

MM. Hlasiwetz et Kachler ont trouvé que si l'on fait réagir l'ammoniaque sur le sulfure de carbone en présence du camphre, il se forme un composé cristallin particulier $C^2H^{10}Az^4S^3$, qui ne prendrait pas naissance par l'action seule de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone.

Pour obtenir ce composé, on abandonne à lui-même, dans des flacons bouchés, après l'avoir bien agité, un mélange de 2 grammes de camphre, de 20 grammes de sulfure de carbone et de 40 grammes d'ammoniaque. Au bout de quelques heures, il se dépose des cristaux qui possèdent la composition précédente. Purifiés par cristallisation dans une petite quantité d'eau, ils se présentent sous forme de magnifiques prismes clinorhombiques incolores, déliquescents et qui se décom-

posent spontanément à la longue. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 157.)

Le gaz ammoniac se combine avec un grand nombre de chlorures anhydres.

Nous avons parlé précédemment des composés qu'il forme avec le chlorure d'argent.

Avec le chlorure de calcium, l'absorption est également très rapide; 100 parties en poids de ce chlorure absorbent 119 parties d'ammoniaque, ce qui conduit à la formule :

$$CaCl + 4AzH^3.$$

On comprend d'après cela que l'on ne puisse faire usage du chlorure de calcium fondu pour dessécher le gaz ammoniac.

Soumis à l'influence de la chaleur, le chlorure de calcium ammoniacal dégage facilement le gaz ammoniac qu'il renferme.

En se fondant sur les propriétés de ce composé, M. Knab a proposé de s'en servir pour le transport de l'ammoniaque. En effet, le chlorure de calcium a peu de valeur; c'est une poudre sèche, dont l'emballage est facile; enfin, tandis que la solution ammoniacale ne contient que 20 pour 100 de gaz ammoniac, le chlorure de calcium en renferme 50 pour 100, d'où économie sur les frais de transport

Le chlorure de strontium se comporte comme le chlorure de calcium; 100 parties de ce chlorure absorbent 86,7 p. d'ammoniaque; ce qui conduit à la formule :

$$SrCl + 4AzH^3,$$

analogue à la précédente.

Les chlorures de nickel, de cobalt et de cuivre anhydres absorbent aussi le gaz ammoniac. Il en est de même des chlorures d'aluminium, de fer, d'étain, de titane, etc.

L'ammoniaque se combine également avec beaucoup de sels.

Ainsi, l'azotate d'ammoniaque absorbe le gaz ammoniac sec en se liquéfiant. Exposé à l'air, le liquide perd d'abord une partie de son ammoniaque et dépose des cristaux renfermant 1 molécule de sel pour 1 molécule d'ammoniaque; ces cristaux eux-mêmes se décomposent à la longue en ammoniaque qui se dégage et nitrate qui reste.

(Raoult, *Compt. rend.*, t. LXXVI, p. 1261. — Divers, *Proceedings of the royal Society*, n° 141, 1873.)

M. Troost a repris récemment l'étude de ces composés. Il s'est assuré d'abord que l'on obtenait bien dans ces conditions des combinaisons du sel avec le gaz ammoniac, et pour cela il a mesuré les tensions du gaz émis par ces corps et a trouvé que l'on pouvait enlever de grandes quantités de ce gaz, sans que la tension cesse de reprendre une valeur constante.

Il a de plus établi l'existence de plusieurs combinaisons définies. La première combinaison contient 5 équivalents de gaz ammoniac pour 2 équivalents d'acide azotique. Cet azotate ammoniacal est solide aux températures inférieures à — 22°. Il fond lentement à cette température en un liquide très mobile. Pendant sa fusion, on distingue les minces lamelles rhomboïdales, dont l'enchevêtrement constituait la masse solide. Le sel liquéfié est susceptible de surfusion. En effet,

si l'on abaisse rapidement sa température, il devient visqueux et se solidifie, seulement vers — 30°, en une masse translucide feuilletée.

La tension du gaz ammoniac émis par ce composé, constante pour une température donnée, croît rapidement quand la température s'élève.

La formule de cet azotate, rapportée comme celle de l'azotate d'ammoniaque ordinaire, à l'équivalent d'acide azotique, est

$$AzO^5,AzH^4O + \frac{2}{3} AzH^3.$$

Outre ce composé, quelques déterminations des tensions du gaz ammoniac semblent indiquer l'existence d'un autre azotate dont la formule serait $AzO^5, AzH^4O + 3AzH^3$; mais la difficulté de maintenir longtemps constantes de très basses températures ne permet pas de donner pour les tensions des nombres définitifs. Ce composé ne se solidifie pas à — 55°.

M. Troost a obtenu en outre deux nouvelles combinaisons de l'acétate d'ammoniaque avec l'ammoniaque. Elles cristallisent en minces lamelles rhomboïdales. Leur tension de dissociation, prise au-dessous de leur point de fusion, est constante pour une même température et croît rapidement quand la température s'élève.

La première a pour formule $C^4H^3O^3,AzH^4O+3AzH^3$. Elle fond vers — 18° et peut rester en surfusion jusque vers — 40°.

La seconde a pour formule $C^4H^3O^3,AzH^4O + 6AzH^3$. Elle fond vers — 32°. Elle est susceptible de surfusion et ne se solidifie plus que vers — 50°. (*Comptes rend.*, t. XCIV, p. 789.)

M. Isambert, en saturant d'ammoniaque les sulfates de zinc et de cadmium, a obtenu les composés :

$$2(ZnO, SO^3),5AzH^3 \quad \text{et} \quad CdO,SO^3,3AzH^3.$$

Il a chauffé ces composés dans le vide, et il a constaté que les tensions du gaz ammoniac dégagé sont constantes à une température donnée et croissent progressivement avec la température.

Le sel de cadmium fournit un composé ayant pour composition CdO, SO^3,AzH^3, ne se détruisant pas à 100°.

Au début, on obtient une pression de gaz variable, parce que ces sels peuvent, indépendamment du gaz combiné, absorber, à la manière du charbon, une certaine quantité de ce gaz. (*Compt. rend.*, t. LXX, p. 456.)

D'après Lutschak, le gaz ammoniac se combine également avec l'acétate de zinc, le valérianate de zinc, le lactate et le succinate de zinc secs.

L'ammoniaque est absorbée de même et en proportion déterminée par l'azotate d'argent, le sulfate de cuivre, etc... Les composés qui prennent naissance dans ces conditions seront décrits lorsque nous nous occuperons de la monographie de ces métaux.

L'étude de ces produits se rattache du reste à celle des ammoniaques composées, dont il sera parlé ultérieurement.

Il en est de même de l'action de l'ammoniaque sur les composés organiques.

Théorie de l'ammonium. — Le gaz ammoniac s'unit directement et à volumes

égaux aux différents hydracides, notamment au gaz acide chlorhydrique pour former un composé solide, le chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3,HCl. Cette réaction diffère essentiellement de celle que nous observons lorsqu'on met en présence ces mêmes hydracides avec des bases oxygénées. Dans ce dernier cas, il y a formation d'eau et d'un composé binaire.

Le gaz ammoniac se combine aussi avec les oxacides anhydres, mais les corps qui en résultent ne présentent aucun des caractères des sels que ces oxacides forment avec les oxydes. C'est ainsi qu'il forme avec l'acide sulfurique anhydre une masse blanche amorphe, dont la dissolution ne présente pas immédiatement les caractères des sulfates ni des sels ammoniacaux ; c'est seulement peu à peu, surtout par l'action de la chaleur, qu'elle se transforme en sulfate d'ammoniaque. Les produits qui prennent naissance dans ces conditions sont connus sous le nom d'*amides*.

Avec les oxacides hydratés, l'ammoniaque forme au contraire des composés entièrement analogues par leurs propriétés et par leurs formes cristallines avec les composés correspondants du potassium ou du sodium. Le produit que l'on obtient en saturant l'acide sulfurique ordinaire par le gaz ammoniac s'unit au sulfate d'alumine pour donner un sel double, appelé *alun d'ammoniaque*, isomorphe avec les aluns correspondants fournis par la combinaison du même sulfate d'alumine avec les sulfates de potasse ou de soude.

Cependant ce composé d'acide sulfurique et d'ammoniaque a pour formule AzH^3,HO,SO^3, nullement comparable à la formule du sulfate de potasse KO,SO^3. Ce serait donc une exception à la loi de l'isomorphisme que Mitscherlich a formulée ainsi : « Les composés isomorphes ont une composition chimique semblable. »

Afin de faire disparaître cette anomalie, Ampère a proposé d'admettre l'existence d'un radical AzH^4, qu'il a appelé l'*ammonium*, corps composé qui jouerait le rôle d'un corps simple, d'un métal, comme le potassium ou le sodium.

Adoptant cette hypothèse, on pourra représenter par des formules correspondantes des composés analogues ; ainsi on écrira :

Le chlorhydrate d'ammoniaque $(AzH^4)Cl$ correspondant à KCl.
Le sulfate d'ammoniaque $(AzH^4)\ O,SO^3$ .... KO,SO^3.

Le radical ammonium n'a pu jusqu'ici être isolé, mais Berzélius et de Pontin ont obtenu sa combinaison avec le mercure. Pour préparer cet amalgame, on peut appliquer le procédé qu'a employé Davy pour isoler le potassium et le sodium : il suffit de tailler sous forme de coupelle un morceau de chlorhydrate d'ammoniaque ; cette coupelle légèrement humectée d'eau est mise en communication avec le pôle positif de la pile, tandis que le mercure qu'elle renferme communique avec le pôle négatif : au bout de peu de temps, le mercure se boursoufle et prend une consistance butyreuse.

On obtient plus facilement le même amalgame en faisant réagir à la température ordinaire l'amalgame de potassium ou de sodium sur une dissolution de chlorydrate d'ammoniaque : il se forme du chlorure de potassium ou de sodium et de l'amalgame d'ammonium qui occupe bientôt un volume au moins six fois plus grand que celui de l'amalgame de potassium ou de sodium qui lui a donné naissance.

Cet amalgame est très instable ; il se détruit spontanément aussitôt formé, en

dégageant du gaz ammoniac et de l'hydrogène dans les proportions nécessaires pour constituer AzH^4, c'est-à-dire dans le rapport de 2 volumes de gaz ammoniac à 1 volume d'hydrogène.

Pour certains chimistes, ce prétendu amalgame d'ammonium ne serait que du mercure emprisonnant une infinité de petites bulles gazeuses, qui le gonfleraient et lui donneraient la légèreté qu'il possède. Cette opinion repose sur ce fait que, soumis à différentes pressions, il présente des volumes qui varient conformément à la loi de Mariotte. Toutefois, de ce que ce produit en état de décomposition (et ce n'est qu'en cet état qu'il peut être étudié) serait ainsi constitué, on ne peut conclure qu'à un certain moment le radical AzH^4 n'ait pas existé en combinaison avec le mercure.

Un grand nombre de faits pourraient être rapportés, les uns tendant à confirmer, les autres à infirmer l'hypothèse d'Ampère.

Ainsi M. Landolt (*Zeistchr. f. Chem.* (2), t. V, 429) a trouvé que le produit que l'on appelle l'amalgame d'ammonium, mis au contact de solutions d'azotate d'argent, de sulfate de cuivre, de perchlorure de fer, ne détermine pas la réduction de ces métaux et ne fournit pas d'amalgame, comme le font les amalgames de potassium et de sodium.

D'autre part, M. Gallatin (*Philosophical Magazine* (4), t. XXXVIII, p. 57) pense que si l'on peut prouver que l'hydrogène, se dégageant en même temps que l'ammoniaque dans la décomposition de l'amalgame d'ammonium, se trouve à l'état naissant, l'existence de l'ammonium dans ce composé sera démontrée. L'auteur regarde comme un caractère de l'hydrogène naissant de s'unir au phosphore pour former de l'hydrogène phosphoré; ce gaz se produit, par exemple, lorsqu'on met du sodium et du phosphore au contact de l'eau. Or cela a lieu également lorsqu'on met de l'amalgame d'ammonium en présence de fragments de phosphore : il se forme des bulles d'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. L'hydrogène qui se dégage doit donc être, d'après lui, à l'état naissant.

M. Gallatin croit avoir obtenu un alliage d'ammonium et de bismuth en versant un filet d'eau sur un alliage de sodium et de bismuth préparé directement et recouvert de chlorhydrate d'ammoniaque. Le métal se gonfle, devient pâteux et poreux, puis se concrète; en même temps il se dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Si l'on dessèche ensuite l'alliage, il fait entendre pendant plusieurs jours des crépitements dus, suivant l'auteur, au dégagement de l'ammonium. Sous l'eau cet alliage dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène; placé dans la solution d'un sel de cuivre, il déplace ce métal, propriété qui n'est pas due au bismuth, mais que possède également l'alliage de bismuth et de sodium. L'alliage, desséché dans le vide sec, dégage 27 fois son volume de gaz lorsqu'on le chauffe dans le vide. Ce gaz est composé d'hydrogène et d'azote.

Quoi qu'il en soit, on n'a pas isolé le radical AzH^4 ; on n'a pas isolé davantage son oxyde AzH^4O, correspondant à l'oxyde de potassium KO, mais on connaît des bases que l'on peut envisager comme des dérivés de cet oxyde d'ammonium.

On verra en chimie organique que le gaz ammoniac doit être considéré comme le type de toute une famille de composés présentant des propriétés communes. On a pu, dans l'ammoniaque $Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ substituer à tout ou partie de l'hydrogène des radi-

caux composés et former un très grand nombre de bases, présentant toutes les caractères essentiels de l'ammoniaque, volatiles comme elle et constituant le groupe des *amines*. Telles sont :

La monoéthylamine $Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^4H^5\end{matrix}\right.$, la diéthylamine $Az\left\{\begin{matrix}H\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.$, la triéthylamine $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.$

Mais on a pu aussi, en appliquant les mêmes méthodes générales de préparation, obtenir d'autres bases correspondant par leur constitution à l'oxyde d'ammonium AzH^4O, qui ne sont plus volatiles comme les précédentes, et présentent la plus grande analogie avec la potasse. Nous citerons comme exemple l'oxyde de tétréthylammonium $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O$.

La découverte de ces bases a été un puissant argument en faveur de l'ingénieuse théorie d'Ampère.

Il en a été de même de la découverte de certaines bases dont il sera parlé dans les articles consacrés à l'étude des métaux.

Telle est la base de Magnus, $Az\left\{\begin{matrix}Pt\\H^3\end{matrix}\right\}O$, correspondant à $Az\left\{\begin{matrix}H\\H^3\end{matrix}\right\}O$.

Lorsqu'on ajoute un excès d'ammoniaque à une dissolution de protochlorure de platine dans HCl, il se dépose une poudre verte cristalline qui a pour composition :

$$Az\left\{\begin{matrix}Pt\\H^3\end{matrix}\right. Cl,$$

et qui, traitée par l'azote d'argent, donne naissance à l'azotate de la base précédente,

$$Az\left\{\begin{matrix}Pt\\H^3\end{matrix}\right\}O,AzO^5$$

et à du chlorure d'argent.

Si, dans l'expérience précédente, on porte à l'ébullition le mélange de protochlorure de platine et d'ammoniaque en excès, il se forme par refroidissement des cristaux jaunes, transparents, qui peuvent être considérés comme du chlorure d'ammonium $Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Cl$, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par du platine, un autre par AzH^4, et dont la formule peut par suite s'écrire,

$$Az\left\{\begin{matrix}Pt\\AzH^4\\H\\H\end{matrix}\right\}Cl.$$

Ce composé, traité par l'azotate d'argent, donne l'azotate :

$$Az\left\{\begin{matrix} Pt \\ AzH^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O,AzO^5.$$

On peut attribuer une formule analogue aux cristaux que l'on obtient en laissant refroidir une dissolution de sulfate d'argent dans l'ammoniaque :

$$Az\left\{\begin{matrix} Ag \\ AzH^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O,SO^3.$$

ou celle du sulfate de cuivre dans le même alcali :

$$Az\left\{\begin{matrix} Cu \\ AzH^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right| O,SO^3 + HO.$$

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

L'ammoniaque se reconnaît, comme nous l'avons dit, à son odeur, aux fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle produit au contact d'une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique, enfin à son alcalinité.

Pour constater l'existence de l'ammoniaque par ce dernier caractère, on peut employer du papier rouge de tournesol, ou mieux un papier que l'on a imprégné de teinture alcoolique de racine d'alcanna. Ce papier, qui est rouge, devient bleu sous l'influence du gaz alcalin. (Böttger, *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, page 46.)

Lorsque l'ammoniaque est en dissolution dans l'eau, on peut en reconnaître des traces au précipité blanc qui se forme lorsqu'on ajoute à la solution quelques gouttes de bichlorure de mercure. La réaction est la suivante :

$$2AzH^3 + 2HgCl = (AgH^2Hg^2Cl) + AgH^4Cl.$$

Le chlorure de platine donne dans les liqueurs contenant de l'ammoniaque libre ou combinée un précipité jaune peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, de chloroplatinate d'ammoniaque ($AzH^4Cl, PtCl^2$), formé de petits octaèdres reconnaissables au microscope et d'une couleur plus claire que le composé analogue fourni par les sels de potasse.

L'acide phosphomolybdique (dissolution des acides phosphorique et molybdique dans l'acide chlorhydrique) produit dans les solutions de sels ammoniacaux un précipité jaune soluble dans la potasse.

D'après M. Böttger, on peut déceler dans une liqueur des traces d'ammoniaque libre ou à l'état de sel en y ajoutant quelques gouttes d'une solution aqueuse de phénol et une dissolution filtrée d'hypochlorite de chaux ; il se produit une coloration verte, surtout si l'on chauffe. (Böttger, *N. Repert. Pharm.*, tome XXI, p. 50.)

Le réactif de Nessler est un des plus sensibles pour reconnaître de petites quantités d'ammoniaque. Ce réactif se prépare de la façon suivante :

Dans une disssolution chaude de 2 grammes d'iodure de potassium dans 5^{cc} d'eau, on fait tomber peu à peu de l'iodure de mercure jusqu'à ce que ce composé refuse de s'y dissoudre ; on laisse refroidir, on ajoute 20^{cc} d'eau, et après repos on filtre. Pour obtenir le réactif, il faut ajouter à 20^{cc} de la liqueur filtrée 30^{cc} d'une solution concentrée de potasse ; si, après cette addition, le liquide se troublait, il faudrait filtrer de nouveau.

Lorsqu'on mélange le réactif précédent à une liqueur contenant de l'ammoniaque ou un sel ammoniacal, il se forme un précipité brun rouge ; la moindre trace d'ammoniaque est caractérisée par une coloration jaunâtre.

On peut représenter la réaction qui se produit dans ces conditions par la formule :

$$4(HgI,KI) + 3(KO,HO) + AzH^3 = \underbrace{(AzHg^4I + 2HO)}_{\text{Iodure de tétramercurammonium.}} + 7KI + 4HO.$$

Toutefois la réaction est empêchée par la présence dans la liqueur d'un cyanure ou d'un sulfure, et d'après M. de Chaumont (*Chemical News*, tome XXVIII, page 93), elle est moins sensible et plus lente lorsque de l'acide carbonique existe en dissolution dans le liquide.

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

On dose l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate ou de chloroplatinate, ou par les liqueurs titrées :

1° *Dosage à l'état de chlorhydrate.* — Ce mode de dosage convient toutes les fois qu'une liqueur ne contient que du chlorhydrate d'ammoniaque ou encore lorsqu'on a affaire à une solution d'ammoniaque ou d'un sel ammoniacal dont l'acide soit chassé par l'acide chlorhydrique (carbonate, sulfhydrate, etc.). Dans ces deux derniers cas, on commence par ajouter à la solution un léger excès d'acide chlorhydrique et on filtre si c'est nécessaire. On évapore ensuite le liquide au bain-marie, et l'on chauffe le résidu à 100°, jusqu'à ce qu'il n'éprouve plus de perte de poids.

Cette méthode donne de bons résultats, la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui se vaporise pendant la dessiccation étant tout à fait insignifiante.

2° *Dosage à l'état de chloroplatinate.* — C'est sous la forme de chloroplatinate que l'on dose le plus fréquemment l'ammoniaque. Cette base peut être précipitée par le bichlorure de platine de toute combinaison dont l'acide est soluble dans l'alcool (sulfate, phosphate, etc.).

Après avoir ajouté un excès de chlorure de platine, on évapore à sec au bain-marie, puis on reprend par l'alcool. Le chloroplatinate d'ammoniaque est une poudre jaune, insoluble dans l'alcool fort ; il est inaltérable à 100° ; par la calcination il laisse pour résidu du platine métallique à l'état de mousse.

Donc on le recueille sur un filtre taré, on le dessèche complètement à 100° et on

le pèse. A l'aide de la formule de ce composé ($PtCl^2 AzH^4Cl$), il est facile de calculer la quantité d'ammoniaque qu'il contient sous un poids donné.

Comme vérification, on peut détruire le chloroplatinate d'ammoniaque par la chaleur; le poids du résidu de platine métallique fait connaître celui de l'ammoniaque, et ces deux opérations doivent conduire au même résultat.

Cette méthode de dosage n'est pas d'une grande exactitude, la précipitation du chloroplatinate étant rarement complète.

3° *Dosage par le réactif de Nessler.* — M. Chapmann (*Zeitschrift für Chemie*, tome III, page 670) a proposé d'employer le réactif de Nessler pour le dosage de l'ammoniaque. A cet effet, il prend 100 à 150^{cc} de la liqueur à essayer et y ajoute un volume déterminé du réactif, puis il fait la même expérience avec une solution titrée de sulfate d'ammoniaque qu'il emploie en proportion telle que, pour un même volume de liquide, on obtienne un trouble ayant exactement la même nuance que celle donnée par l'essai primitif.

La solution ammoniacale titrée, renfermant 1^{mm},1 d'ammoniaque par centimètre cube, est obtenue en dissolvant 0^{gr},3882 de sulfate d'ammoniaque dans 1 litre d'eau.

Au sujet de la méthode précédente, M. Bolley fait observer que, lorsque la liqueur renferme de la chaux ou d'autres terres alcalines, il faut préalablement les précipiter, sans quoi, en se déposant sous l'influence de la solution alcaline d'iodomercurate de potassium, elles viendraient altérer la couleur du précipité. (Bolley, *Schweiz. polyt. Zeitschrift*, 1863.)

M. Nessler recommande en outre d'opérer sur des liqueurs toujours à la même température, pour qu'on puisse conclure la teneur en ammoniaque de l'identité de teinte, la température ayant une influence très notable sur cette coloration.

L'auteur conseille, pour plus d'exactitude, de recueillir le précipité rouge qui renferme toute l'ammoniaque, de le traiter par la soude et de recevoir l'ammoniaque qu'il dégage ainsi dans de l'acide chlorhydrique étendu pour le précipiter ensuite par le chlorure de platine. (*Zeitschrift für analytische Chemie*, tome VII, page 415.)

M. Fleck préfère opérer de la manière suivante: Quand il a obtenu avec le réactif de Nessler la coloration brune caractéristique, il précipite l'iodure de tétramercurammonium en ajoutant 0^{cc},5 à 1^{cc} de sulfate de magnésie en solution au 10me. Il recueille le précipité et le dissout sur le filtre avec une solution d'hyposulfite au $\frac{1}{8}$. Il dose ensuite le mercure dans cette liqueur par une solution titrée de sulfure de sodium et en déduit la teneur en ammoniaque. (*Journal für praktische Chemie*, 1872).

4° *Dosage par les liqueurs titrées.* — Cette méthode est celle qui est susceptible de la plus grande exactitude.

Lorsque l'ammoniaque que l'on veut doser est en dissolution dans l'eau, on place la liqueur dans un vase A à fond plat qui a de 10 à 12 centimètres de diamètre (fig. 121). Un trépied en verre *t* supporte au milieu de ce vase une capsule B contenant une quantité déterminée d'acide sulfurique normal. Le vase A occupe le centre d'une assiette renfermant du mercure sur laquelle on place une cloche qui met les deux dissolutions à l'abri de l'air.

Le gaz ammoniac se dégage peu à peu de sa solution et va se combiner à l'acide sulfurique de la capsule B.

Il résulte des expériences de M. Schlœsing que, lorsqu'on dissout dans 25 à 30^{cc} d'eau de 1 décigramme à 1 gramme d'ammoniaque et qu'on introduit cette solution dans l'appareil précédent, une grande partie de l'ammoniaque est absorbée dans les premières heures, mais la totalité ne l'est qu'au bout de 24 à 48 heures.

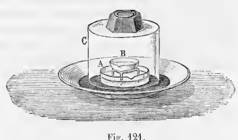


Fig. 121.

Lorsque l'ammoniaque est à l'état de combinaison saline, il est nécessaire de la déplacer par la potasse ou par la chaux. Si l'on emploie la chaux, elle doit être ajoutée rapidement au moment de placer la cloche, afin que l'ammoniaque ne se perde pas dans l'atmosphère. La potasse n'est pas versée dans la liqueur; on en met un morceau sur un petit trépied en verre au-dessus de la dissolution du sel ammoniacal, et elle ne tarde pas à se liquéfier et à couler dans cette solution.

Avant de mettre fin à l'expérience on s'assure, à l'aide d'un papier de tournesol rouge et humide, introduit dans la cloche, que tout le gaz ammoniac est absorbé.

L'acide de la capsule B est alors neutralisé par une dissolution alcaline titrée, et l'on déduit de cet essai alcalimétrique la proportion d'acide sulfurique qui a été saturée par le gaz ammoniac.

Cet appareil a été modifié par M. Deville. Au moyen d'un peu de cire fondue on adapte une capsule à fond plat *b* (fig. 122) à un cylindre de bois *c*, qu'il faut lui-même mastiquer au fond du cristallisoir L qui est recouvert d'une couche de mercure. La capsule *b* contient 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré; le sel ammoniacal à doser se place dans une capsule *a* disposée par-dessus. Le tout est recouvert par une cloche tubulée G, fermée par un bouchon que traversent un tube à robinet ED et une pipette ABC, également munie d'un robinet A et remplie par une dissolution concentrée de potasse caustique. En aspirant avec la bouche par le tube DE, on raréfie l'air de la cloche; le mercure s'y élève d'une petite quantité. Alors on ferme D et, en ouvrant A, la dissolution de potasse s'écoule dans la capsule *a*. Au bout de quarante-huit heures, l'analyse est terminée; l'ammoniaque a été complètement expulsée du sel et absorbée par l'acide sulfurique. On peut en avoir la certitude si un papier de tournesol rouge très sensible, suspendu dans l'intérieur de la cloche, redevient rouge après avoir bleui. Il ne reste plus qu'à rechercher, à l'aide d'une liqueur alcaline titrée, la quantité d'ammoniaque fixée par l'acide de la capsule *b*,

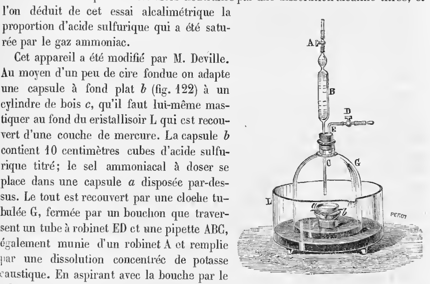


Fig. 122.

Cette opération exige, comme on le voit, un temps fort long; on peut l'abréger beaucoup en décomposant le sel ammoniacal par la potasse à chaud.

Pour cela on introduit le liquide dont on veut déterminer l'ammoniaque dans un ballon un peu grand dont le bouchon est traversé par deux tubes : l'un est un tube en S terminé par un petit entonnoir ; l'autre est recourbé et destiné à conduire le gaz ammoniac dans un tube à boules contenant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré, étendu d'une certaine quantité d'eau.

Le poids de matière sur lequel on opère doit être tel que le gaz ammoniac qui sera dégagé ne puisse pas saturer complètement l'acide sulfurique placé dans le tube à boules.

L'appareil étant monté, on verse peu à peu par le tube en S une dissolution un peu concentrée de potasse et on chauffe doucement. Il est important de faire dégager l'ammoniaque avec lenteur. A la fin de l'opération, il faut élever la température de façon à faire bouillir quelques instants le liquide. De cette façon la vapeur d'eau produite entraîne les dernières parties de gaz ammoniac jusque dans le tube à boules.

L'ébullition des sels ammoniacaux avec la potasse, dans le but de chasser l'ammoniaque pour la faire passer dans une solution acide titrée, est souvent accompagnée de soubresauts qui rendent la conduite de l'opération assez difficile. M. Rudorff évite cet inconvénient en opérant dans un courant de vapeur d'eau.

Le ballon où se fait l'opération est muni d'un tube qui amène la vapeur, d'un tube de dégagement qui communique avec un récipient refroidi et, de plus, d'un petit tube portant un caoutchouc muni d'une pince et destiné, à la fin de l'opération, à laisser sortir un jet de vapeur auquel on présente un papier rouge de tournesol qui ne doit pas bleuir. Enfin le réfrigérant est adapté à un tube de Will. (*Poggendorff's Annalen*, tome CXLIX, page 379.)

Lorsqu'on a à doser l'ammoniaque contenue dans une liqueur à l'état de *sel neutre*, on peut encore opérer de la manière suivante : On fait bouillir assez longtemps cette liqueur avec un poids connu de carbonate de soude; l'ammoniaque est complètement chassée et l'acide du sel ammoniacal reste combiné à l'alcali fixe, qui a dû nécessairement être employé en excès. Celui-ci a donc perdu une partie de son alcalinité, équivalente à la quantité d'ammoniaque expulsée.

Si l'on mesure avec un acide titré ce qui reste de carbonate de soude, on aura par différence la quantité correspondant à l'ammoniaque.

On opère la décomposition du sel ammoniacal par le carbonate de soude dans un ballon ordinaire et l'on fait bouillir jusqu'à ce que les vapeurs ne bleuissent plus le papier de tournesol rouge.

M. Pettenkofer emploie, au lieu de carbonate de soude pour la décomposition du sel ammoniacal, de l'eau de baryte, et il mesure ensuite l'excès de baryte avec une liqueur normale d'acide oxalique.

Lorsque l'on veut doser l'ammoniaque dans des liquides qui n'en renferment que des traces, comme dans les eaux de rivière, de pluie, etc., on ne saurait appliquer directement la méthode précédente, à cause du volume considérable de liqueur sur lequel il faudrait opérer pour obtenir un poids appréciable d'ammoniaque et surtout à cause de la très grande quantité d'eau qui serait vaporisée pendant le temps nécessaire à la décomposition des sels ammoniacaux.

L'expérience démontre que si l'on distille de l'eau renfermant une très faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation. C'est sur ce fait que repose le procédé suivant :

L'appareil distillatoire dont on se sert consiste en un ballon A de 2 litres de capacité (fig. 36) placé sur un fourneau. Le ballon est muni d'un bouchon traversé par deux tubes ; l'un, *b*, est droit et pénètre presque jusqu'au fond du ballon ; c'est par ce tube qu'on introduit l'eau à distiller, et qu'on la retire après la distillation. L'autre tube, *c*, recourbé, conduit la vapeur dans le réfrigérant *d*. Pour qu'il n'y ait pas de liquide entraîné pendant l'ébullition, il faut que le diamètre intérieur du tube *c* soit au moins de 1 centimètre. Les bouchons adaptés au ballon et au serpentin doivent être solidement assujettis au moyen d'anneaux de caoutchouc recouverts d'un ruban de fil.

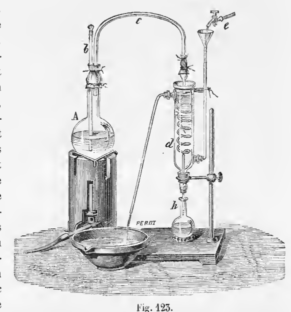


Fig. 123.

L'eau est introduite dans le ballon au moyen d'un petit entonnoir qu'on place à l'orifice du tube *b*. Lorsque les $\frac{8}{10}$ environ de l'eau qui doit être distillée ont pénétré dans le ballon, on verse quelques centimètres cubes d'une solution contenant une quantité connue d'hydrate de potasse préalablement fondu, puis on ajoute le reste de l'eau qui entraîne la solution alcaline, et l'on ferme l'ouverture du tube *b* avec un petit bouchon. On procède alors à la distillation, en maintenant le liquide à une ébullition modérée mais soutenue. Quand la vapeur commence à se condenser, il faut avoir soin de renouveler sans cesse l'eau du réfrigérant. Le liquide distillé est reçu dans des fioles jaugées ; on ne peut être certain d'avoir toute l'ammoniaque qu'autant qu'on a recueilli les $\frac{2}{5}$ du liquide soumis à la distillation.

La distillation terminée, on enlève le feu, et, sans attendre que le résidu soit refroidi, on le retire du ballon. A cet effet, on adapte, au moyen d'un caoutchouc, un tube B recourbé à angle droit, à l'extrémité inférieure *h* du serpentin ; on fixe de même un tube recourbé à l'orifice débouché du tube *b*, de manière à former un siphon ; puis on souffle dans le serpentin pour amorcer ce siphon. Quand le liquide s'est écoulé, on enlève les tubes, et l'on charge de nouveau l'appareil ; l'opération est ainsi continue. L'ammoniaque, une fois isolée de ses combinaisons et concentrée dans les premiers produits de la distillation, est dosée par les liqueurs titrées.

Lorsque les liquides dans lesquels on veut doser l'ammoniaque renferment en outre des matières organiques azotées, la présence de ces dernières apporte à la

détermination de l'ammoniaque des causes d'erreur. Tous les procédés de dosage sont fondés sur la décomposition des sels ammoniacaux par une base fixe et celle que l'on emploie de préférence est la potasse ou la chaux. Or ces deux bases ont une action sur les matières organiques azotées, très faible à la température ordinaire mais très active à la température de l'ébullition : dans ce dernier cas elles déterminent la transformation progressive des composés azotés en gaz ammoniac.

Il serait donc impossible d'évaluer exactement l'ammoniaque existant dans une substance renfermant de ces composés, en employant la potasse ou la chaux pour décomposer, à l'aide de la chaleur, les sels ammoniacaux ; on substitue alors à ces bases la magnésie. La magnésie a sur les matières azotées une action si lente qu'on peut négliger son influence sur l'évaluation de l'ammoniaque ; seulement, comme elle est à peine soluble dans l'eau, elle décompose moins facilement les sels ammoniacaux que les bases précédentes : il faut donc avoir soin de bien agiter le liquide, afin de répartir la magnésie dans toute la masse. Mais, à cela près, l'opération se fera avec cette base comme nous l'avons indiqué précédemment.

ÉTAT NATUREL.

L'air et par suite l'eau de pluie renferment de petites quantités d'ammoniaque, principalement à l'état de carbonate, d'azotate et d'azotite (Voir à ce sujet les articles *Air atmosphérique* et *Eau de pluie*). Certaines eaux minérales, l'eau de mer surtout, comme l'a montré M. Schlœsing, en contiennent des proportions très notables.

On rencontre aussi l'ammoniaque en assez grande proportion parmi les produits volcaniques. Le chlorhydrate et le sulfate d'ammoniaque se trouvent toujours dans les produits de sublimation du Vésuve et de l'Etna.

Le bicarbonate d'ammoniaque existe en grande quantité dans les dépôts de guano du Pérou, du Chili et de la côte occidentale de la Patagonie. L'analyse d'un échantillon a donné 20,44 d'ammoniaque, 54,35 d'acide carbonique, 21,54 d'eau et 21,54 de substances insolubles.

Les suffioni de la Toscane contiennent, indépendamment de l'acide borique, des sulfates d'ammonium et de magnésium en proportion considérable. On a constaté à Travale que quatre suffioni ont fourni en 24 heures 5000 k. de sel contenant 150 k. d'acide borique, 1500 k. de sulfate d'ammoniaque, 1750 k. de sulfate de magnésie, 750 k. de sulfates de fer et de manganèse, etc.

La terre qui entoure les lagunes renferme un minéral, appelé *Boussingaultite*, formé de sulfates d'ammoniaque, de fer, de sodium et de magnésium.

Les argiles contiennent toujours une proportion notable d'ammoniaque.

Enfin beaucoup de liquides végétaux et animaux renferment des sels ammoniacaux. D'après MM. Tidy et Woordman, l'urine émise par un homme en 24 heures renfermerait en moyenne 10 centigrammes d'ammoniaque. (*Journal de médecine de Belgique*, 1872.)

CIRCONSTANCES DANS LESQUELLES L'AMMONIAQUE PEUT PRENDRE NAISSANCE.

1° De petites quantités d'ammoniaque prennent naissance lorsqu'on fait passer des étincelles électriques dans un mélange d'azote et d'hydrogène. Toutefois la proportion d'ammoniaque formée est si faible qu'elle ne se traduit pas par un changement de volume du mélange gazeux. Mais si l'on y introduit, comme l'a fait M. Sainte-Claire Deville, une bulle d'acide chlorhydrique, on aperçoit d'abondantes fumées blanches.

La combinaison des deux gaz est nécessairement limitée par le phénomène inverse, puisque l'ammoniaque est décomposée dans les mêmes circonstances en ses éléments.

Si l'on soumet l'azote et l'hydrogène à l'influence des étincelles électriques en présence de l'acide sulfurique étendu, de façon à absorber le gaz ammoniac à mesure qu'il se produit, on pourra recueillir une grande quantité de ce composé au bout d'un temps suffisant.

M. Chabrier et M. A. Thénard ont reconnu que la formation de l'ammoniaque a lieu lorsqu'on soumet à l'action de l'effluve un mélange d'azote et d'hydrogène.

M. Berthelot a cherché à déterminer la limite de cette réaction.

Elle est beaucoup plus élevée qu'avec l'étincelle. En effet, tandis que celle-ci développe tout au plus quelques cent-millièmes de gaz ammoniac, la proportion de ce dernier gaz, formée au bout d'un temps considérable sous l'influence de l'effluve, peut s'élever à 3 centièmes environ, dans un mélange de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène.

M. Berthelot a vérifié en outre que la décomposition du gaz ammoniac par l'effluve, en opérant avec les mêmes appareils, tend précisément vers la même limite; 3 centièmes. (*Essai de mécanique chimique*, tome II, p. 375.)

Une température élevée paraît pouvoir, comme l'étincelle électrique, déterminer la combinaison d'une très petite proportion d'un mélange d'azote et d'hydrogène. En faisant passer au travers de l'appareil chaud et froid de M. Deville un mélange d'azote et d'hydrogène bien purs, en même temps que du gaz acide chlorhydrique en proportions équivalentes, il se dépose sur le tube froid de petites quantités de chlorhydrate d'ammoniaque.

2° Lorsqu'on fait passer simultanément un composé oxygéné de l'azote et un excès d'hydrogène sur de la mousse de platine chauffée vers 300°, il se produit de l'ammoniaque (M. Kuhlmann).

Ainsi fait-on arriver sur la mousse de platine un mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène, on a la réaction :

$$AzO^2 + 5H = 2HO + AzH^3.$$

L'expérience réussit également bien en envoyant sur la mousse du platine le mélange gazeux obtenu en faisant barboter l'hydrogène sortant d'un appareil producteur de ce gaz dans un flacon contenant de l'acide azotique monohydraté.

M. Reiset a montré que l'on pouvait dans cette réaction remplacer le platine par du sesquioxyde de fer.

3° Lorsqu'on traite par l'acide azotique étendu certains métaux, comme l'étain, le zinc et le fer, ceux-ci s'oxydent tout à la fois aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique et de l'oxygène de l'eau. Dans ces conditions, l'azote de l'acide et l'hydrogène de l'eau s'unissent pour former de l'ammoniaque que l'on retrouve dans la liqueur à l'état d'azotate.

Il en est de même lorsqu'on introduit de l'acide azotique dans un appareil contenant de l'acide sulfurique étendu et du zinc et produisant par conséquent de l'hydrogène. Le dégagement de ce gaz cesse quelquefois complètement, tout l'hydrogène se combinant avec l'oxygène de l'acide azotique pour former de l'eau et avec son azote pour donner de l'ammoniaque.

4° De l'ammoniaque prend naissance lorsque le fer s'oxyde en présence de l'air humide. Aussi la rouille dégage toujours de l'ammoniaque quand on l'arrose avec de la potasse et que l'on chauffe le mélange.

La formation de l'ammoniaque dans ces conditions peut s'expliquer en admettant que les premières portions d'oxyde de fer produites constituent avec le métal une sorte de pile dans laquelle le fer joue le rôle d'élément positif. Ce couple opérerait la décomposition de l'eau dont l'oxygène se porterait sur le métal tandis que l'hydrogène en s'unissant à l'azote de l'air produirait de l'ammoniaque.

Pour M. Cloëz, cette ammoniaque proviendrait de la réduction par l'hydrogène des petites quantités de composés oxygénés de l'azote existant dans l'air. (*Compt. rend.*, t. LII, p. 527.)

5° Schœnbein a montré que dans la combustion lente du phosphore au contact de l'air humide, il se forme de l'azotite d'ammoniaque; il a constaté, en outre, la présence constante de ce sel dans l'eau de pluie. Pour lui, ce composé prendrait naissance dans toute combustion avec le concours de l'eau, de l'air et de la chaleur. Il base cette opinion sur les expériences suivantes :

Si on chauffe une capsule de platine à une température telle qu'une goutte d'eau qu'on y projette se réduise en vapeur immédiatement sans prendre l'état sphéroïdal, qu'on y laisse tomber goutte à goutte de l'eau distillée parfaitement pure et qu'on dispose au-dessus de la capsule un petit vase renversé dans lequel les vapeurs viennent se condenser, l'eau de condensation renfermera de l'azotite d'ammoniaque.

En effet, acidulée par l'acide sulfurique, elle bleuit instantanément l'iodure de potassium amidonné et d'autre part, traitée par de la potasse caustique, elle donne des vapeurs blanches quand on en approche une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique; enfin un papier de curcuma, placé au-dessus de ce liquide, brunit.

Dans l'expérience précédente, on peut remplacer la capsule de platine par une capsule d'argent, de cuivre ou même de porcelaine.

En employant une sorte d'alambic en cuivre, au lieu d'une capsule, on peut obtenir des quantités assez considérables de liquide distillé et par suite des proportions notables d'azotite d'ammoniaque.

D'après Schœnbein, ce sel se produit encore par simple évaporation de l'eau, mais surtout par évaporation des liqueurs alcalines, et dans ce cas il se forme des azotites de potasse ou de soude.

Partant de ces faits, l'auteur regarde l'évaporation comme l'agent principal de

la nitrification. (Schœnbein, « Sur la formation de l'ammoniaque au moyen de l'eau et de l'air atmosphérique ». *Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel*, 1862.)

6° L'ammoniaque prend naissance lorsqu'on fait passer de la vapeur d'eau sur les cyanures des métaux alcalins ou alcalino-terreux :

$$BaC^2Az + 4\,HO = BaO,HO + 2\,CO + AzH^3.$$

Cette réaction est remarquable, car elle permettrait de produire l'ammoniaque au moyen de l'azote atmosphérique. En effet, ces cyanures peuvent être obtenus en faisant passer de l'air sur un mélange de carbonate de potasse, ou de baryte, etc. et de charbon.

MM. Margueritte et de Sourdeval, qui ont cherché à rendre cette opération industrielle, concluent de leurs expériences :

Que la baryte, calcinée en présence du charbon et de l'air atmosphérique, s'assimile très facilement le carbone et l'azote et que la cyanuration du baryum est une opération de la plus grande simplicité.

Que le cyanure de baryum se décompose à la température de 300° environ sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau et dégage la tot alité de l'aâote qu'il renferme sous forme d'ammoniaque. (*Compt. rend.*, t. L, p. 1100.)

Les auteurs réalisent l'opération de la façon suivante : ils préparent d'abord de la baryte en calcinant du carbonate de baryte avec 20 à 30 pour 100 de goudron de houille; le mélange très poreux de baryte et de charbon ainsi obtenu est alors introduit dans une cornue, maintenue à 300°, et soumis à l'influence d'un courant d'air saturé de vapeur d'eau par son passage sur de l'eau en ébullition.

Le cyanure de baryum qui se produit d'abord est décomposé par la vapeur d'eau; l'ammoniaque se dégage et le carbonate de baryte qui reste comme résidu est employé pour une opération suivante.

Cette réaction de la vapeur d'eau sur les cyanures permet d'expliquer le dégagement abondant d'ammoniaque que l'on a constaté dans différentes opérations industrielles, notamment : pendant le refroidissement de la soude brute au sortir des fours; dans la fabrication de la soude caustique, lorsque les lessives rouges concentrées sont traitées par l'azotate de soude; dans les hauts-fourneaux au coke, où des quantités considérables de sel ammoniac se dégagent avec les gaz.

Lorsqu'on traite les azotures de titane, de bore ou de silicium par la potasse en fusion ou par la vapeur d'eau à une température élevée, on obtient un dégagement d'ammoniaque. Woehler a constaté qu'en chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène l'azoture de titane Ti^5Az^4, on donne naissance à Ti^5Az^6 et à de l'ammoniaque. M. Tessié du Motay a cherché à utiliser ces propriétés des azotures de titane pour préparer industriellement le gaz ammoniac.

D'après lui, si l'on fait chauffer les azotures TiAz, Ti^5Az^2 dans un courant d'hydrogène, il se forme de l'ammoniaque et un azoture correspondant à la formule $TiAz^5$. Ce dernier, chauffé en présence d'un gaz inerte, azote ou oxyde de carbone, se décompose en $TiAz + Ti^5Az^2$. Il suffirait donc, pour produire de l'ammoniaque, d'alterner les courants d'hydrogène et d'azote et d'élever à un moment donné la température.

7° Un grand nombre de matières organiques contiennent de l'azote. Ces matières

donnent naissance à de l'ammoniaque, lorsqu'elles se décomposent spontanément ou lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Cette source d'ammoniaque est pour l'industrie de beaucoup la plus importante.

Au premier rang des matières qui, en se putréfiant, fournissent de l'ammoniaque, il faut placer l'urine. Ce liquide renferme une substance, l'*urée*, qui, sous l'influence d'un ferment spécial, se change en carbonate d'ammoniaque.

Dans un chapitre spécial qui traitera de la fabrication industrielle des sels ammoniacaux, on trouvera décrits les appareils employés pour la distillation des urines putréfiées, désignées sous le nom d'*eaux vannes*.

Ce sont MM. Marguerite, de Sourdeval et Worms de Romilly qui ont installé cette fabrication à Bondy.

L'ammoniaque existe dans les eaux vannes à l'état de sesquicarbonate ou de bicarbonate. On soumet le liquide à l'action analysante de colonnes de rectification analogues à celles que l'on emploie pour l'alcool. Le liquide distillé marque 18° Baumé.

La préparation du sulfate se fait par l'action de l'acide sulfurique à 55° sur ce liquide. Les sels évaporés sont relevés à la manière ordinaire sur des soles chauffées avec les chaleurs perdues.

Dans cette fabrication, on peut substituer le plâtre à l'acide sulfurique ; il se forme du carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque : la réaction est facilitée par l'addition d'un peu de chlorure de calcium.

Les eaux des égouts, les urines, beaucoup d'eaux provenant d'usines de produits chimiques contiennent de notables proportions d'ammoniaque, mais dont l'extraction par le procédé précédent entraînerait à des frais beaucoup trop considérables pour qu'on ait pu y songer. MM. Coste et Taupin de Rosnay ont proposé de précipiter l'ammoniaque contenue dans ces eaux à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Il suffit pour cela d'y introduire, avec de la magnésie, un phosphate acide soluble ou de l'acide phosphorique. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est recueilli, séché, puis mélangé de chaux et calciné dans des cornues analogues à celles qui servent dans la fabrication du gaz. Le résidu de la distillation consiste en un mélange de phosphate de chaux et de phosphate de magnésie que l'agriculture peut utiliser. (*Annales du Génie civil*, 1867.)

La houille contient en moyenne 0,75 pour 100 de son poids d'azote. Lorsqu'on chauffe la houille dans des cornues pour la préparation du gaz de l'éclairage, la majeure partie de cet azote se dégage à l'état d'ammoniaque que l'on retrouve dans les *eaux de condensation* à l'état de sesquicarbonate, mélangé d'un peu de sulfhydrate, de cyanhydrate, de sulfocyanhydrate et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ces eaux sont distillées avec de la chaux, et l'ammoniaque, qui se volatilise, est condensée dans des bacs renfermant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

On a trouvé qu'en moyenne 1 mètre cube de ces eaux de condensation peut fournir 50 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque.

Quant aux appareils qui sont employés au traitement de ces liquides, il en sera donné ultérieurement une description détaillée.

Malgré la purification que l'on fait subir au gaz de l'éclairage et qui a pour but de le débarrasser des différentes impuretés qu'il renferme et notamment du gaz am-

moniac, ce dernier s'y rencontre toujours en petite quantité. M. Houzeau a constaté en 1868-69 que 100 litres de gaz de l'éclairage à Paris contenaient en moyenne $0^{gr},09$ d'ammoniaque et à Rouen $0^{gr},1042$. (*Comptes rend.*, t. LXXVI, p. 52.)

La carbonisation des différentes substances animales, telles que les os dans la fabrication du noir animal, les déchets de cornes, de peaux, etc., dans celle des cyanures, donne lieu également à un dégagement important de carbonate d'ammoniaque que l'on condense dans un grand nombre d'usines où l'on exploite ces industries.

MM. Dunod et Bougleux recueillaient de 7 à 8 kilos de sulfate d'ammoniaque par 100 kilos d'os calcinés. (*Comptes rendus des séances de la société d'encouragement*, 1872.)

ANALYSE DE L'AMMONIAQUE.

Nous avons vu que lorsqu'on décompose le gaz ammoniac par la chaleur ou l'électricité, le gaz double de volume. Pour apprécier les quantités d'azote et d'hydrogène contenues dans le mélange gazeux, on introduit dans un eudiomètre 100 volumes de gaz provenant de la décomposition de l'ammoniaque avec 50 volumes d'oxygène, et l'on fait passer dans le mélange une étincelle électrique. En mesurant le résidu, on trouve qu'il est formé de 37,5 volumes.

L'absorption a donc été de 112,5. Cette absorption est due à la production d'une certaine quantité d'eau : en se reportant à la composition de l'eau, on reconnaît que 112,5 volumes représentent l'absorption correspondant à 37,5 volumes d'oxygène et à 75 volumes d'hydrogène.

On voit donc déjà que 100 volumes du mélange contiennent 75 volumes d'hydrogène : pour apprécier la proportion d'azote, on agite le gaz qui reste, et qui représente 37,5 volumes avec de l'acide pyrogallique et de la potasse; il se fait une absorption de 12,25 volumes d'oxygène, et le résidu, qui est de 25 volumes, représente l'azote. Ainsi les 100 volumes de mélange gazeux sont formés de 75 volumes d'hydrogène et de 25 d'azote.

Puisque l'ammoniaque, en se décomposant, a doublé de volume, 100 volumes de mélange ne représentent que 50 volumes de gaz ammoniac. On peut donc dire que 50 volumes d'ammoniaque ont donné, en se décomposant, 75 volumes d'hydrogène et 25 volumes d'azote, ou que 100 volumes d'ammoniaque sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote.

On vérifie facilement cette composition par le calcul : si l'on ajoute, en effet, à la demi-densité de l'azote 0,48565, une fois et demie la densité de l'hydrogène, ou 0,10389, la somme 0,58954 doit être égale à la densité de l'ammoniaque. Or la densité expérimentale est 0,591. Cette densité se rapproche beaucoup, comme on voit, du nombre théorique. L'ammoniaque étant formée de 0,10389 d'hydrogène et de 0,48565 d'azote, on déduit la composition en centièmes de l'ammoniaque de la proportion suivante :

$$\frac{x}{100} = \frac{0,10389}{0,48565 + 0,10389}$$
$$x = 17,59$$

100 d'ammoniaque contiennent donc 17,59 d'hydrogène et 82,41 d'azote.

On détermine l'équivalent de l'ammoniaque en cherchant la quantité de ce gaz qui se combine avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique pour former du chlorhydrate d'ammoniaque. On a reconnu que l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique s'unissent à volumes égaux pour constituer le chlorhydrate d'ammoniaque. Comme l'équivalent de l'acide chlorhydrique est représenté par 4 volumes, l'équivalent de l'ammoniaque correspond aussi à 4 volumes.

L'ammoniaque est donc formée de 2 volumes d'azote et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes; la formule AzH^3 représente son équivalent, et le poids de cet équivalent est 17; en effet :

1 équivalent d'azote.	14
3 équivalents d'hydrogène. . . .	3
1 équivalent d'ammoniaque. . .	17

PRÉPARATION.

La préparation de l'ammoniaque est fondée sur la propriété que possèdent les alcalis fixes de la déplacer de ses combinaisons salines. Tous les sels ammoniacaux pourraient servir indistinctement à cette préparation, mais on emploie de préférence le chlorhydrate ou le sulfate d'ammoniaque, que l'on trouve en abondance dans le commerce.

Quand on veut préparer le gaz ammoniac, on introduit dans un ballon en verre A (fig. 124) des poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac pulvérisés et bien mélangés; ce mélange ne doit occuper que le tiers ou la moitié de la capacité du ballon. On finit de remplir le ballon avec de petits fragments de chaux vive destinés à dessécher le gaz, puis on y adapte un tube abducteur se rendant sur la cuve à mercure.

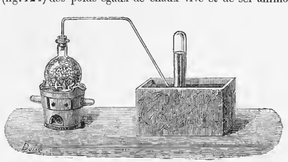


Fig. 124.

L'action de la chaux sur le sel ammoniac commence à froid, mais pour activer le dégagement on chauffe légèrement. Lorsque l'air de l'appareil a été complètement chassé, ce que l'on reconnaît quand le gaz se dissout dans l'eau sans résidu, on recueille celui-ci dans des éprouvettes ou dans des flacons secs remplis de mercure.

La réaction est la suivante :

$$AzH^3,HCl + CaO = AzH^3 + CaCl + HO$$

Pour préparer la dissolution d'ammoniaque dans les laboratoires, on se sert de l'appareil de Woulf (fig. 38). On place le mélange de sel ammoniac et de chaux dans une cornue en grès, qui communique avec un premier flacon, plus petit que

les suivants, dans lequel se déposcront les produits entraînés par le courant gazeux. Les autres flacons sont remplis à moitié avec de l'cau distillée; il est bon de les en-

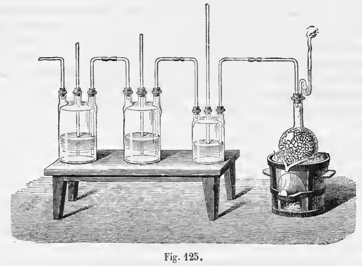


Fig. 125.

tourcr d'eau froide, paree que le gaz en se condensant éehauffe beaueoup lc liquide, et que la solubilité de l'ammoniaque diminue avcc l'élévation de température.

On fait rendre jusqu'au fond dcs flacons les tubes qui amènent le gaz, paree que la solution d'ammoniaque est plus légère que l'eau, et que par ce moyen le gaz arrive toujours dans les parties du liquide les moins saturées.

On n'obtient pas faeilement ainsi de l'ammoniaque pure. Pour préparer ee réactif qui est d'un emploi continu dans les laboratoires, Frésénius eonseille de suivrc la méthode suivante :

Dans une eornue en fonte, on fait un mélange de $6^{kil},5$ de chlorhydrate d'ammoniaque et de $3^{kil},5$ de sulfatc d'ammoniaque. De l'hydrate dc ehaux, préparé avee 10 kil. de chaux vive et 4 kil. d'cau, est ajouté au mélange préeédent par eouches suceessives, puis on arrose toute la masse avee 8 kil. d'eau.

Le gaz est lavé dans un flaeon de Wouf eontenant de l'eau pure, et passe ensuite dans un réfrigérant de Liébig pour se rendre dans un grand ballon eontenant 21 kil. d'eau distillée. Le flacon de Woulf porte à sa partie inférieure un robinet qui en permet la vidange lorsque le liquide s'y est trop aeeumulé, ee qui arrive vcrs la fin de l'opération par suite de l'entraînement de la vapeur d'eau.

L'emploi du mélange de ehlorhydrate et de sulfate d'ammoniaque offre l'avantagc de fournir un résidu qu'il est très faeile de sortir de l'alambic; le sulfate de ehaux qui se forme empêehe le chlorure de ealeium de se prendre en masse; de plus il faut moins d'eau dans le mélange qu'cn opérant avee le sulfate seul.

Au bout de einq à six heures, la plus grande partie de l'ammoniaque a passé à la distillation. Le gaz qui se dégage cncore est mélangé à une quantité de vapeur d'eau plus que suffisante pour le dissoudre eomplètement à la sortie du réfrigérant. Il ne se dégage plus de bulles dans le ballon réeipient.

On remarque à ce moment de l'opération, dans la partie supérieure du flacon laveur, des vapeurs blanches. Ces vapeurs proviennent de ce que les matières contenues dans l'alambic commencent à se dessécher et que les substances organiques dont les sels ammoniacaux employés sont imprégnés se décomposent. Aussitôt que ces vapeurs apparaissent, il faut enlever le récipient, que l'on remplace par un autre plus petit. Le produit de la distillation devient laiteux et sert dans une opération suivante. Le flacon laveur employé est en fer; il porte un tube de verre servant d'indicateur de niveau du liquide et à l'une de ses tubulures un ballon de verre qui est traversé par le gaz se rendant dans le réfrigérant.

Les nombres suivants indiquent les résultats obtenus par l'auteur dans une distillation.

	Ammoniaque en grammes.
MATIÈRES EMPLOYÉES :	
6kil,5 AzH^4Cl, contenant 31,6 % d'AzH^3	2054
3 5 AzH^4O,SO^3 — 19,14 —	670
Eaux de lavage et résidus contenant	620
	3344
PRODUITS OBTENUS :	
25kil,500 dissolution ammoniacale pure, contenant 11,1 % d'AzH^3.	2808
3 717 dissolution trouble contenant 5,96 % d'AzH^3	162
10 835 eaux de lavage contenant 1,56 % d'AzH^3	169
17 de résidus de l'alambic contenant 0,25 % d'AzH^3	43
Perte par volatilisation	162
	3344

La perte est de 5 % sur l'ammoniaque contenue dans les produits employés. (*Zeitschrift für analytische Chemie*, 1862, p. 186.)

USAGES.

L'ammoniaque est un réactif très fréquemment employé dans les laboratoires. Il sert pour saturer les liqueurs acides, pour précipiter beaucoup d'oxydes métalliques et pour séparer les uns des autres ceux qu'il a précipités, attendu que plusieurs sont solubles dans un excès d'ammoniaque, comme les oxydes de zinc, de cadmium, d'argent, de cuivre, etc., tandis que d'autres ne le sont pas. Certains de ces précipités ou leurs solutions ammoniacales ont des couleurs qui permettent de reconnaître la nature du métal. Beaucoup d'oxydes que l'ammoniaque précipite de leurs dissolutions neutres ne le sont plus quand les solutions sont acides, parce que le sel ammoniacal qui se forme empêche sa précipitation en produisant un sel double avec le composé sur lequel on opère.

Sous forme de sels, l'ammoniaque entre dans la composition des engrais artificiels, dont l'importance augmente de jour en jour.

Les végétaux absorbent sous cette forme par leurs racines l'azote nécessaire pour produire les composés azotés qu'ils renferment dans leurs tissus.

Mais différentes expériences semblent démontrer qu'ils peuvent également absorber par leurs feuilles le gaz ammoniac contenu dans l'air.

MM. Ad. Mayer et Koch ont entrepris sur l'absorption de l'ammoniaque par les parties aériennes des plantes plusieurs séries d'expériences basées sur trois méthodes : 1° les parties aériennes étaient renfermées dans des cloches de verre qui recevaient de l'air ammoniacal ; les racines étaient, comme dans les autres expériences, placées dans des vases de verre, de telle façon que l'ammoniaque ne pût pas y arriver ; 2° à l'air libre ; les racines étaient complètement isolées de l'air extérieur par une fermeture en caoutchouc ; dans certaines expériences on lavait les plantes avec une solution étendue d'ammoniaque ; 3° dans de grandes cages de verre ; les racines étaient isolées comme dans la seconde méthode.

De la quantité absolue d'azote contenue dans la plante (après sa dessiccation) les auteurs concluent que les parties aériennes de beaucoup de plantes possèdent la faculté de s'assimiler le gaz ammoniac ou l'ammoniaque aqueuse et de l'utiliser pour l'élaboration de leurs matières azotées. Cependant le développement normal de la plante ne paraît pas pouvoir se continuer si l'on empêche la nourriture azotée par les racines. (*Chemisches Centralblatt*, t. IV, p. 5.)

Les expériences effectuées par M. Schlœsing sur des plants de tabac placés les uns dans une atmosphère ammoniacale, les autres dans une atmosphère exempte d'ammoniaque démontrent aussi que ce gaz est absorbé directement par les parties aériennes de la plante. (*Compt. rend.* t. LXXVIII, p. 1700.)

L'ammoniaque a de nombreuses applications industrielles.

Son emploi dans la fabrication directe de la soude au moyen du chlorure de sodium par le procédé Schlœsing et Rolland est aujourd'hui très important.

Appareils Carré. — M. Carré a utilisé la grande solubilité du gaz ammoniac dans l'eau, sa facile liquéfaction et sa grande chaleur de liquéfaction pour produire de grands froids.

Supposons une solution saturée de gaz ammoniac dans l'eau placée dans une cornue munie d'un récipient et formant avec lui un appareil fermé et résistant ; si l'on chauffe la cornue, le gaz ammoniac se dégagera et comme il ne peut s'échapper, il se trouvera soumis par son dégagement même à une pression considérable qui le liquéfiera dans le récipient ; l'eau restera dans la cornue. Si maintenant on retire la cornue du feu, cette eau, en se refroidissant, reprend sa propriété d'absorber le gaz ammoniac. L'ammoniaque liquéfiée va donc repasser à l'état de gaz, qui se dissolvant dans l'eau de la cornue, reconstituera la solution primitive. Pendant ce changement d'état il se produira dans le récipient une absorption de chaleur considérable, que l'on pourra utiliser facilement. Une fois la solution ammoniacale reformée, on peut recommencer à nouveau toute la série des opérations.

Le petit appareil, à l'aide duquel M. Carré réalise ces opérations, se compose d'une chaudière résistante en fer A (fig. 126), contenant une solution ammoniacale saturée, qui communique par un tube *b* avec un vase annulaire B, appelé congélateur. On plonge le congélateur dans une cuve d'eau froide C et on chauffe la chaudière lentement, à l'aide d'un petit feu de charbon, jusqu'à la température de 130°, indiquée par le thermomètre *a*. Le gaz ammoniac se dégage et comme sa tension maxima à

la température ordinaire n'est que de 6 à 7 atmosphères, dès que cette pression est atteinte, le reste du gaz vient se liquéfier dans le congélateur, qui forme paroi

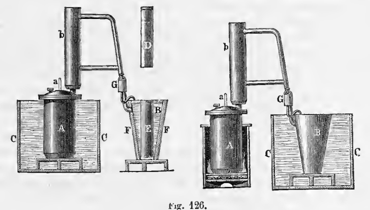


Fig. 126.

froide. Quand l'opération est terminée, on refroidit à son tour la chaudière en la plaçant dans la cuve C; les vapeurs ammoniacales vont se dissoudre dans l'eau de la chaudière. Il en résulte une diminution de pression dans tout l'appareil, et par conséquent l'ébullition de l'ammoniaque liquéfiée dans le congélateur. Cette ébullition est très rapide, puisque les vapeurs se dissolvent dans l'eau de la chaudière à mesure qu'elles se produisent ; la température du congélateur s'abaisse donc beaucoup. Au centre, on place généralement un vase cylindrique D contenant le liquide à congeler; en interposant entre les deux un peu d'alcool qui établit un contact parfait. De plus, le congélateur est protégé contre la chaleur extérieure par plusieurs doubles de flanelle. On peut avoir dans le cylindre D pendant une heure une température de — 30°. D'autres fois, le congélateur plonge dans une bâche remplie d'une dissolution de chlorure de calcium (qui ne gèle qu'au-dessous de — 50°). Cette dissolution est refroidie par le congélateur, et si l'on y place des carafes pleines d'eau, celle-ci se solidifie rapidement.

Une tubulure G qui se branche sur le tuyau *b* est munie d'un robinet et sert à chasser l'air de l'appareil, la première fois que l'on s'en sert. A cet effet, on chauffe la chaudière A jusqu'à 50° environ et l'on ouvre le robinet. L'ammoniaque chasse l'air devant elle et le force à traverser l'eau qui se trouve en G. Une fois que les bulles gazeuses arrivent à se condenser entièrement, on ferme le robinet et on peut mettre l'appareil en marche.

Dans l'évaporation de l'ammoniaque qui se produit dans la chaudière, les couches supérieures du liquide, étant traversées par tout le gaz qui se dégage, restent constamment concentrées, et en vertu même de cette concentration retiennent la vapeur d'eau. Il passe cependant toujours un peu d'eau en B, et comme cette eau y resterait une fois l'ammoniaque dégagée, on doit avoir soin, après chaque opération, de pencher l'appareil de façon à ramener tout le liquide en A.

S'il n'y a aucune fuite dans l'appareil, la même solution ammoniacale peut servir indéfiniment. La seule dépense est donc celle du charbon nécessaire pour chasser

le gaz de la dissolution dans la chaudière. On obtient environ de la sorte 5 kilogrammes de glace pour 1 kilogramme de charbon consommé.

Outre le petit modèle que nous venons de décrire, M. Carré a construit sur les mêmes principes un grand appareil permettant de fabriquer à l'heure 100 kilogrammes de glace, avec une consommation de 1 kilogramme de charbon pour 8 à 10 kilogrammes de glace, suivant les dimensions de la machine.

Dans ce nouvel appareil, les différentes opérations dont nous avons parlé précédemment et qui tout à l'heure s'effectuaient successivement, doivent maintenant se produire d'une manière simultanée. Ainsi, en même temps que du gaz ammoniac se dégage continuellement de la chaudière, va se liquéfier dans un réfrigérant et se rend dans une sorte de congélateur, l'ammoniaque qui reprend dans ce vase sa forme gazeuse doit être ramenée d'une manière incessante dans la chaudière.

On peut distinguer dans l'opération les différentes phases suivantes :

1° La solution ammoniacale est chauffée à 130° dans une chaudière de manière à dégager le gaz qu'elle contient.

2° Le gaz produit se rend dans un condenseur spécial, où il se liquéfie en cédant sa chaleur latente aux parois.

3° L'ammoniaque liquéfiée résultant de cette condensation est conduite au réfrigérant, en traversant un régulateur qui maintient le débit voulu.

4° Dans ce réfrigérant, l'ammoniaque liquéfiée reprend l'état gazeux en produisant du froid.

5° Le gaz provenant de cette évaporation est dirigé dans un récipient spécial où il rencontre une dissolution ammoniacale faible, ayant perdu la majeure partie de son gaz pendant la première phase, et la ramène à l'état de dissolution saturée.

A cet effet, la solution ammoniacale épuisée, ramenée d'abord de 130 à 20° ou 25°, en traversant un serpentin,arrive sous forme de pluie dans le récipient qui reçoit le gaz ammoniac.

6° Le liquide saturé de gaz ammoniac retourne dans la chaudière pour recommencer à nouveau une circulation identique.

La fig. 127 (voy. pages 440 et 441) représente l'appareil où se produisent ces différentes actions :

AA, chaudière engagée dans le fourneau B pour le chauffage de la solution ammoniacale et la production du gaz.

GHH, rectificateur destiné à dépouiller le gaz aussi complètement que possible de la vapeur d'eau entraînée.

JJ, serpentin entouré d'eau froide dans lequel le gaz ammoniac se condense.

M, régulateur qui prend l'ammoniaque liquéfiée en JJ pour l'envoyer par le tuyau NN dans le réfrigérant Q'Q où s'opère la production du froid par suite du passage du liquide à l'état gazeux.

Le gaz ainsi dégagé revient, en suivant le trajet inverse, par le tuyau TT dans le cylindre d'absorption UU, où il rencontre la solution épuisée de la chaudière et la sature de nouveau. La dissolution épuisée est prise par le tuyau WW dans le fond de la chaudière ; elle passe d'abord dans les deux serpentins X et Y, où elle se refroidit avant d'arriver dans le cylindre à absorption UU. Une fois que l'absorption s'est effectuée et que la dissolution s'est rechargée d'ammoniaque, le liquide saturé passe autour des serpentins X et Y, où il échange sa température avec le liquide épuisé

de la chaudière, et est renvoyé en FF dans cette dernière. Le tuyau débouche au-dessus du rectificateur GH, de façon que le liquide amené dépouille de leur vapeur d'eau les gaz qui se dégagent.

La chaudière A a $0^m,60$ de largeur et $2^m,90$ de hauteur, mais sa moitié inférieure seulement est engagée dans le foyer. La moitié supérieure contient le rectificateur G. Cet appareil est formé de disques à rebords H présentant alternativement un orifice coupé dans leur milieu ou un rebord extérieur percé de trous. Il a pour but d'offrir aux vapeurs d'ammoniaque sortant de la chaudière une surface de contact aussi grande que possible avec la solution ammoniacale concentrée et régénérée qui arrive par le tuyau F. Le rectificateur a donc pour effet, exactement comme dans la distillation des alcools, de condenser une partie des vapeurs ammoniacales en ne laissant passer que les plus chargées d'ammoniaque, enrichies par là même.

D est une soupape de sûreté. L'ammoniaque qui de temps en temps sort par cette soupape quand elle se soulève, est recueillie par le tuyau E dans un vase rempli d'eau.

Le gaz ammoniac, en sortant de la chaudière, et après avoir traversé le rectificateur, passe dans le serpentin du réservoir JJ alimenté d'eau froide par le réservoir à eau Z et par le tuyau J'.

L'ammoniaque condensée se rassemble en K' pour aller par le tuyau L au régulateur M.

Le régulateur M (fig. 128), qui reçoit en L et renvoie en N l'ammoniaque liquide, est muni d'un flotteur n cylindrique guidé en p, et dont le poids est exactement la moitié de celui qu'aurait son volume d'ammoniaque condensée. En son milieu, il porte un tuyau qui descend verticalement et est muni sur le côté d'une ouverture qui peut correspondre à une lumière de même grandeur ménagée sur le tuyau N. Il en résulte que, pour une certaine position, les deux orifices coïncident et laissent passer librement les liquides. L'ammoniaque liquéfiée arrive en L et, arrêtée par le rebord o, coule dans l'intervalle compris entre la paroi du vase et le flotteur. Celui-ci s'élève donc et dans ce mouvement ferme la sortie en N. L'ammoniaque liquide continuant à arriver, son niveau s'élève, et une fois l'espace annulaire rempli, elle arrive dans l'intérieur du flotteur dont elle augmente le poids. Ce flotteur redescend donc lentement jusqu'au point où l'orifice de sortie est de nouveau découvert. A ce moment, l'ammoniaque s'échappe et continue à s'écouler tant que l'arrivée en L ne diminue pas. Le mouvement du flotteur est, comme on le voit, indépendant de la pression.

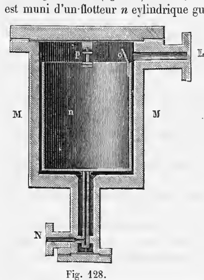


Fig. 128.

En sortant du régulateur M, l'ammoniaque condensée remonte par le tuyau NN dans le tuyau O, où elle entoure le tuyau T (qui ramène la vapeur d'ammoniaque

de retour) comme on le voit sur la figure. Sur les deux tuyaux ainsi entrelacés en O circule l'eau destinée à produire la glace et qui arrive de Z par le tuyau *e*. Cette réunion de trois tuyaux détermine un double échange de température ; les vapeurs d'ammoniaque très froides, revenant du réfrigérant, refroidissent, d'une part, l'eau qui doit se congeler, d'autre part, l'ammoniaque liquide qui doit servir à cette congélation.

Du tuyau N, l'ammoniaque passe dans le distributeur P (fig. 129) : WW est le tuyau d'amenée qui remplit le distributeur jusqu'à la hauteur des tuyaux XY, par lesquels l'ammoniaque liquide se rend dans les six serpentins QQ (fig. 127) repliés dans le réfrigérant Q'Q'. Ces divers serpentins sont tous reliés entre eux à la partie inférieure par le tuyau S. Dans l'intervalle des six serpentins QQ sont les moules R où s'opère la congélation de l'eau. Ces tuyaux reposent sur un cadre mis en mouvement par une tige articulée à la pompe, de manière à renouveler constamment les surfaces de contact. L'espace libre entre les moules à glaces R et les tuyaux à ammoniaque Q est rempli d'eau à laquelle on ajoute assez de chlorure de calcium pour qu'elle reste liquide à la température à laquelle on opère. Les moules à glace sont remplis chaque fois avec l'eau qui a passé en Z et qui arrive par le tuyau *f*.

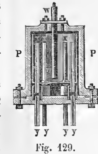


Fig. 129.

Les vapeurs d'ammoniaque formées dans le réfrigérant Q'Q' se rassemblent dans le tuyau S et remontent de là par le tuyau T dans l'enveloppe O, d'où elles redescendent à l'autre extrémité vers le cylindre d'absorption UU. Celui-ci contient un serpentin dans lequel circule de l'eau froide qui arrive de Z par *a*.

Un grillage V percé de trous assure la répartition uniforme de la solution ammoniacale pauvre. Celle-ci arrive de la chaudière après avoir passé dans les refroidisseurs X et Y. Quant aux vapeurs d'ammoniaque venues de S, elles débouchent par le tuyau T au fond de V. Enfin le cylindre d'absorption U est muni d'un tuyau à air *c* qui débouche dans un vase à eau *d*.

Le milieu du refroidisseur X est occupé par un cylindre *p*, de telle sorte qu'il reste un espace annulaire où sont disposés deux serpentins. L'un reçoit la solution ammoniacale pauvre arrivant de la chaudière en W; la circulation s'y effectue de haut en bas. L'autre reçoit la solution ammoniacale régénérée qui sort du cylindre d'absorption U et qui circule de bas en haut; cette dissolution riche est aspirée de U par le tuyau *h'* à l'aide de la pompe *g*, et refoulée par les tuyaux *h* et *i* successivement dans les deux refroidisseurs X et Y. Ce dernier, dont le serpentin est alimenté d'eau froide, a pour but de refroidir complètement la dissolution avant qu'elle arrive dans le cylindre d'absorption par W'.

Le tuyau I porte un manomètre K pour indiquer la pression des vapeurs ammoniacales dans la chaudière. De même le manomètre K' sur T indique la pression des vapeurs sortant du réfrigérant.

Si l'on examine la marche générale de la machine, on voit qu'il se fait, aux diverses périodes, un échange de température entre l'ammoniaque liquide et le gaz, de même qu'entre le liquide épuisé et les dissolutions saturées. La chaudière n'a donc en réalité à fournir qu'une quantité de chaleur équivalente à celle qui est absorbée dans le réfrigérant.

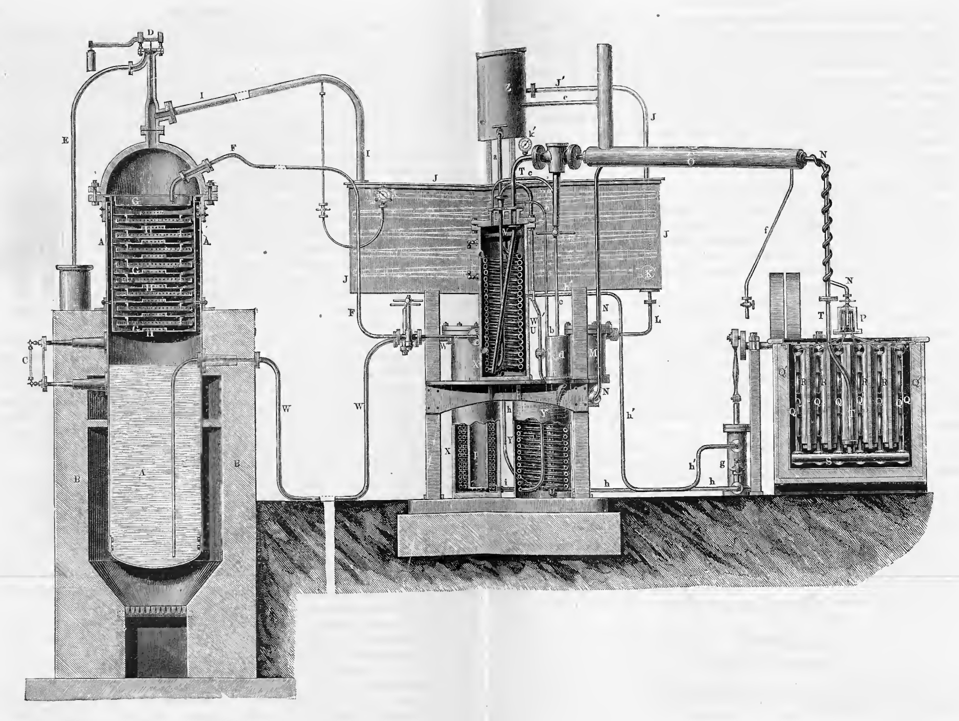

D
E
I
F
A
A
C
G
H
B
B
A
W
W
J
J
J
J'
c
a
k'
T
O
N
K
L
F
W
U
b
d
M
N
X
X
Y
Y
h
i
h'
h
g
f
N
T
P
Q'
R
Q
S

Fig 127.

Outre la fabrication de la glace, la production facile du froid peut donner lieu à d'importantes applications hygiéniques et industrielles ; avec les machines à ammoniaque la réfrigération de l'air peut s'obtenir à prix double seulement de son chauffage par un calorifère pour un même équivalent de calorique. L'industrie des produits chimiques y trouve un puissant auxiliaire : cette production du froid peut notamment faciliter la cristallisation de divers sels et produits ; ainsi : la précipitation du sulfate de soude des eaux mères des marais salants, de la paraffine, des huiles, la cristallisation dela benzine, de l'acide acétique, etc.

L'ammoniaque est employée pour la fabrication des laques, dans plusieurs opérations de teinture, pour l'extraction de l'orseille des lichens et du carmin de la cochenille.

Elle sert comme antichlore dans le blanchiment.

On l'utilise pour mettre en suspension la matière nacrée qui recouvre les écailles d'ablettes, au moyen de laquelle on fabrique les perles fausses.

Jetée dans un espace vicié par l'acide carbonique, elle rend à l'air sa salubrité.

On en mouille le tabac dans la fabrication du tabac à priser.

On a essayé de l'employer pour extraire l'argent de ses minerais après avoir fait passer ce métal à l'état de chlorure.

Barruel a proposé de s'en servir pour retirer le cuivre de ses minerais sulfurés, en faisant passer un courant d'air au travers de ces minerais pulvérisés et arrosés d'ammoniaque ; le cuivre se dissoudrait complètement dans ces conditions et resterait comme résidu, après la distillation du liquide ammoniacal, à l'état d'oxyde de cuivre. Dans la pratique, ce procédé ne paraît pas avoir réussi, parce qu'une grande quantité d'ammoniaque se trouve absorbée par la gangue argileuse et ne peut pas être récupérée. Cependant on a employé avec succès l'ammoniaque pour dissoudre le carbonate de cuivre ; il est vrai que la gangue des minerais traités était très riche en chaux.

Le gaz ammoniac a été aussi employé comme moteur. Le principe sur lequel reposent ces machines consiste à expulser par la chaleur le gaz d'une solution aqueuse d'ammoniaque. Ce gaz agit dans un cylindre disposé exactement comme celui d'une machine à vapeur ordinaire. Au sortir du cylindre, le gaz est absorbé et régénère la solution ammoniacale primitive, qui est renvoyée dans la chaudière.

M. Tellier a proposé l'emploi du gaz ammoniac pour faire le vide dans les tonneaux qui servent à la vidange des fosses d'aisances.

Le télégraphe Tomasin et Michel repose également sur les propriétés de l'ammoniaque : les boîtes contenant les télégrammes sont mises en mouvement à l'aide du gaz ammoniac. On fait arriver ce gaz sous une pression convenable à une extrémité du tube derrière les boîtes, et devant celles-ci on fait absorber le gaz par de l'eau.

BIBLIOGRAPHIE.

Propriétés physiques.

Bunsen. — Méthodes gazométriques.
Roscoe et Dittmar. — *Quarterly Journal of the Chemical Society*, 1859.
Berthelot. — Essai de mécanique chimique, t. I, p. 394, et t. II, p. 147.
Wachsmuth. — Sur la richesse de l'ammoniaque de diverses densités, *Archiv. der Pharmacie* (3), t. VIII, p. 510.

Raoult. — Absorption de l'ammoniaque par les solutions salines, *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1078.
Isambert. — Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux, *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 1868.
Gore. — Sur le pouvoir dissolvant de l'ammoniaque liquide, *Philosophical Magazine*, t. XLIV, p. 315.
Wehl. — *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXXI, p. 601.
Seeley. — *Chemical News*, t. XXIII, p. 169.

Propriétés chimiques.

Schroetter. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXVII.
Heintz. — Combustion de l'oxygène dans l'ammoniaque, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 102.
Berthelot. — Sur la chaleur de formation de l'ammoniaque, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 877.
Krant. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 69.
Péligot. — Sur les produits qui résultent de l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre, *Comptes rendus*, t. LIII, p. 209.
Berthelot et Péan de Saint-Gilles. — De l'action de l'ammoniaque sur le cuivre en présence de l'air, *Annales de chimie et de physique*, (4), t. I, p. 381.
Dumas. — Sur la conversion de l'ammoniaque en acide nitrique, *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 1020.
Cloëz et Guignet. — *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 710.
Berthelot. — Sur les combustions opérées par le bioxyde d'azote, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 668.
Pelouze. — Sur la décomposition de l'ammoniaque par les combinaisons de l'azote avec l'oxygène, *Annales de chimie et de physique*, (3), t. II, p. 47.
Flückiger. — Action du soufre et du phosphore sur l'ammoniaque, *Journal de Pharmacie*, (3), t. XLV, p. 453.
Schoenbein. — Action du chlore, du brome et de l'iode sur l'ammoniaque aqueuse et sur les oxydes alcalins, *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 385.
Bineau. — Sur les produits résultant de l'action du chlore et de l'iode sur l'ammoniaque, *Comptes rendus*, t. XIX, p. 762.
Blondlot. — Action de l'ammoniaque sur le phosphore, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1250.
Commaille. — Action de l'ammoniaque sur le phosphore, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 263.
Langlois. — Action du gaz ammoniac sur les charbons ardents, *Annales de chimie et de physique*, (3), t. I, p. 111.
Martens. — Action de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre, *Journal de chimie médicale*, t. XIII, p. 430.
Gladstone et Holmes. — Action de l'ammoniaque sur les chlorures de phosphore, *Journal of Chemical Society*, t. XXVIII, p. 7.
Hlasiwetz et Kachler. — Action de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone, *Annalen der chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 137.
Raoult. — Action du gaz ammoniac sur le nitrate d'ammoniaque, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1261.
Divers. — *Proceedings of the royal Society*, n° 141, 1873.
Troost. — Sur de nouvelles combinaisons de l'acide azotique et de l'acide acétique avec l'ammoniaque, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 789.
Isambert. — *Comptes rendus*, t. LXX, p. 456.
Landolt. — *Zeitschrift für Chemie*, (2), t. V, p. 429.
Gallatin. — Sur les alliages d'ammonium et la constatation de l'hydrogène naissant, *Philosophical Magazine*, (4), t. XXXVIII, p. 57.

Caractères analytiques.

Böttger. — *Journal für praktische Chemie*, t. CVII, p. 46.
— *N. Repert. Pharm.*, t. XXI, p. 50.
De Chaumont. — Sur le réactif de Nessler appliqué à la recherche de l'ammoniaque dans les eaux potables, *Chemical News*, t. XXVIII, p. 93.
Chapmann. — *Zeitschrift für Chemie*, t. III, p. 670.
Bolley. — *Schweiz polyt. Zeitschrift*, 1863.
Nessler. — *Zeitschrift fur analytische Chemie*, t. VII, p. 415.
Fleck. — Dosage de l'ammoniaque dans les eaux, *Journal für praktische Chemie*, 1872.
Rudorff. — Sur le dosage volumétrique de l'ammoniaque, *Poggendorff's Annalen*, t. CXLIX, p. 379.

Circonstances dans lesquelles l'ammoniaque prend naissance.

Berthelot. — Essai de mécanique chimique, t. II, p. 375.

Cloëz. — *Comptes rendus,* t. LII, p. 527.

Schoenbein. — Sur la formation de l'ammoniaque au moyen de l'eau et de l'air atmosphérique, *Verhaudlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel*, 1862.

Marguerite et de Sourdeval. — Sur la cyanuration du baryum et la production de l'ammoniaque avec l'azote de l'air. *Comptes rendus*, t. L, p. 1100.

Coste et Taupin de Rosnay. — Extraction de l'ammoniaque des eaux des égouts, des usines, etc., *Annales du Génie civil*, 1867.

Houzeau. — Dosage de l'ammoniaque contenue dans le gaz de l'éclairage, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 52.

Dunod et Bougleux. — *Comptes rendus des séances de la Société d'encouragement*, 1872.

Préparation.

Frésénius. — Sur la préparation de l'ammoniaque en dissolution dans l'eau, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1862, p. 186.

Usages.

Ad. Mayer et Koch. — Sur l'absorption de l'ammoniaque par les parties aériennes des plantes, *Chemisches Centralblatt*, t. IV, p. 5.

Schloesing. — Sur l'absorption de l'ammoniaque de l'air par les végétaux, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1700.

OXYAMMONIAQUE

AzH^3O^2.

Nous avons vu précédemment que l'hydrogène, en agissant sur l'acide azotique, pouvait le transformer en ammoniaque. Dans certaines conditions, il peut se produire en même temps une autre base, dont la composition est représentée par la formule AzH^3O^2, et que M. W. Lossen, qui l'a découverte en 1865, a nommée *oxyammoniaque* ou *hydroxylamine* (*Zeitschrift für Chemie*, t. 1, p. 551).

Ce composé peut prendre naissance dans un grand nombre de réactions :

1° Par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur l'éther éthylnitrique.

On emploie pour 50 parties d'éther nitrique, 120 parties d'étain et 500 parties d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12. Le mélange s'échauffe au bout de quelque temps sans qu'il se dégage des quantités notables d'hydrogène. La réaction terminée, on chauffe le liquide pour chasser l'alcool régénéré et, s'il y a lieu, l'excès d'éther nitrique, puis on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur filtrée fournit par l'évaporation d'abord des cristaux de sel ammoniac et puis du chlorhydrate d'oxyammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir le résidu avec de l'alcool absolu, ce dernier sel se dissout et le sel ammoniac reste en grande partie à l'état insoluble. Les dernières traces de ce composé sont précipitées à l'aide du chlorure de platine, avec lequel le chlorhydrate d'oxyammoniaque ne se combine pas. Il se dépose par le refroidissement de la solution alcoolique suffisamment concentrée, et peut être purifié par plusieurs cristallisations.

L'action de l'hydrogène sur l'éther nitrique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^5O,AzO^5}_{\text{Éther éthylnitrique.}} + 6H = \underbrace{AzH^3O^2}_{\text{Oxyammoniaque.}} + 2HO + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool éthylique.}}$$

(Lossen, *loc. cit.*)

2° Par l'action de l'acide azotique étendu sur l'étain.

Lorsqu'on dissout de l'étain dans de l'acide azotique étendu, il y a formation d'oxyammoniaque, mais en très petite quantité. Pour isoler cette base, il ne faut pas concentrer la liqueur après la précipitation de l'étain par l'acide sulfhydrique, car l'acide non réduit détruirait l'oxyammoniaque formée : il faut précipiter l'étain par la soude, qui neutralise en même temps l'acide libre; par l'évaporation,

l'azotate d'oxyammoniaque reste alors mélangé à de l'azotate d'ammoniaque dont la séparation est très difficile. (Lossen, *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, t. IV, p. 599.)

3° Par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur les azotates de soude ou d'ammoniaque, sur l'acide azoteux et les azotites.

Dans le premier mode de préparation de l'oxyammoniaque que nous avons décrit précédemment, on peut substituer à l'éther nitrique l'azotate de soude ou l'azotate d'ammoniaque, comme l'ont indiqué MM. Maumené et Donath.

M. Fremy a obtenu l'oxyammoniaque en opérant de la manière suivante : Il traite l'étain par l'acide chlorhydrique concentré en déterminant l'action chimique par une faible élévation de température ; lorsque l'hydrogène se produit en abondance, il ajoute dans la liqueur soit de l'acide azoteux, soit des azotites. Il précipite ensuite le protoxyde d'étain par un excès d'ammoniaque, évapore la liqueur à sec au bain-marie et reprend à plusieurs reprises le résidu par l'alcool absolu qui dissout le chlorhydrate de la base. (Fremy, Note sur la réduction de l'acide azoteux par les métaux, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1207.)

4° Par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur le bioxyde d'azote.

MM. Ludwig et Hein ont obtenu de l'oxyammoniaque en faisant passer du bioxyde d'azote pur, renfermé dans un gazomètre, à travers une série de ballons contenant un mélange bouillant d'acide chlorhydrique et d'étain, ou bien, si l'on veut opérer à froid, en ajoutant un peu de chlorure de platine à l'acide chlorhydrique.

On ne peut pas, dans cette réaction, remplacer l'étain par le zinc, car la réduction est alors trop énergique et ne donne naissance qu'à de l'ammoniaque.

La réaction se fait avec élévation de température. Après quelques heures, on décante le liquide, on l'étend d'eau, on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique et on termine la préparation comme dans la première méthode. (Ludwig et Hein, Sur la synthèse de l'hydroxylamine, *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. II, p. 671.)

5° Par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur le dinitropropane.

MM. V. Meyer et J. Locher ont introduit du dinitropropane, $C^6H^6(AzO^4)^2$, en petits fragments dans un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique étendu ; il faut refroidir pour empêcher l'ébullition du mélange. Le liquide privé d'étain par l'acide sulfhydrique abandonne par la concentration une cristallisation abondante de chlorhydrate d'oxyammoniaque. L'autre produit de la réaction est l'acétone, que l'on peut séparer par distillation.

La réaction est la suivante :

$$\underbrace{C^6H^6(AzO^4)^2}_{\text{Dinitropropane}} + 8H = \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone}} + \underbrace{2AzH^3O^2}_{\text{Oxyammoniaque}} + 2HO.$$

L'acide éthylnitrolique et le nitroforme, traités de même, ont également donné de l'oxyammoniaque. (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 215.)

6° Par l'action de l'acide sulfurique sur le nitrométhane.

M. Preibisch a indiqué que le nitrométhane, dérivé nitré du formène, $C^2H^3AzO^4$, était attaqué par l'acide sulfurique avec formation de sulfate d'oxyammoniaque :

$$\underbrace{C^2H^3AzO^4}_{\text{Nitrométhane}} + HO,SO^3 = 2CO + \underbrace{SO^3,HO,AzH^3O^2}_{\text{Sulfate d'oxyammoniaque}}.$$

On mélange dans une cornue des volumes égaux d'acide sulfurique fumant et de nitrométhane, en n'opérant que sur 3 grammes de ce dernier corps à la fois. On chauffe doucement jusqu'à ce qu'il se produise une effervescence. La réaction s'achève alors sans l'aide de la chaleur. On chauffe ensuite le mélange, devenu épais, dans une capsule au bain-marie, tant qu'il se produit de l'acide sulfureux, après quoi on l'introduit dans de l'alcool éthéré où il cristallise. On recueille les cristaux, on les lave à l'alcool éthéré et on les sèche. C'est du sulfate d'oxyammoniaque. (*Journal für praktische Chemie*, t. VII, p. 480, et t. VIII, p. 309.)

7° Par l'électrolyse de la solution d'un azotite ou d'un azotate alcalin.

D'après M. W. Zorn, quand on électrolyse une solution d'azotite ou d'azotate alcalin, en employant du mercure comme électrode négative, il se forme un hypoazotite et en même temps de l'oxyammoniaque. (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XII, p. 1509.)

Il résulte des derniers travaux de M. Lossen sur l'oxyammoniaque que la meilleure méthode à suivre pour la préparation de cette base est la réduction de l'azotate d'éthyle par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Le meilleur rendement est obtenu en employant les proportions suivantes : 120^{gr} d'éther nitrique, 400^{gr} d'étain, 1000^{cc} d'acide chlorhydrique (densité = 1,19) et 3000^{cc} d'eau. Ces quantités produisent environ 47 grammes de chlorhydrate d'oxyammoniaque ; il reste 123^{gr} d'étain non attaqué.

Il est probable que dans cette réduction, il y a d'abord dédoublement de l'azotate d'éthyle en acide nitrique et alcool ; néanmoins il y a des différences tranchées entre la réduction de l'éther nitrique et celle de l'acide azotique : dans cette dernière, quelle que soit la concentration de l'acide, pourvu qu'il y ait un excès d'étain, il se forme toujours du protochlorure d'étain (l'acide sulfhydrique donne un précipité brun); dans la réduction de l'éther nitrique, au contraire, quel que soit l'excès d'étain, il se produit du bichlorure d'étain (l'acide sulfhydrique détermine dans la liqueur un précipité jaune). Il ne se forme du protochlorure que si l'acide chlorhydrique est très concentré, et il est à remarquer que c'est précisément dans ce cas où l'élévation de la température est la plus considérable que l'éther azotique se dédouble le plus facilement.

Propriétés. — On n'a pas obtenu l'oxyammoniaque anhydre ; lorsqu'on ajoute de la magnésie à une solution concentrée de chlorhydrate d'oxyammoniaque, il n'y a pas d'action à froid; à chaud, l'oxyammoniaque se décompose en dégageant de l'azote et de l'ammoniaque.

La potasse donne le même résultat. Cette décomposition n'a pas cependant lieu exactement selon l'équation :

$$3(AzH^3O^2) = 2Az + AzH^3 + 6HO,$$

car il se forme en même temps du protoxyde d'azote, dont la présence peut s'expliquer par la réaction suivante :

$$4(AzH^3O^2) = 2AzO + 2AzH^3 + 6HO,$$

mais il ne se dégage pas de bioxyde d'azote.

On obtient des solutions d'oxyammoniaque en ajoutant, par exemple, à une

solution alcoolique de nitrate d'oxyammoniaque de la potasse alcoolique. On peut encore préparer des solutions de la base libre en décomposant le sulfate par une quantité d'eau de baryte exactement suffisante.

On peut faire bouillir cette solution sans qu'on remarque une décomposition bien manifeste. Lorsqu'on l'évapore, il ne reste rien. Lorsqu'on le distille et qu'on sature le produit par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange de chlorhydrate d'oxyammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Les carbonates alcalins, agissant sur les sels d'oxyammoniaque, mettent la base en liberté en dégageant de l'acide carbonique.

M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation de l'oxyammoniaque, en admettant que cette base se décompose en azote, ammoniaque et eau. Il a trouvé :

Oxyammoniaque : $Az + H^3 + O^2 = AzH^3O^2$ étendue : $+23^c,7$
Chlorhydrate : $Az + H^3 + O^2 + HCl = AzH^3O^2,HCl$ cristallisé : $+75,5$

On en conclut que l'oxydation de l'ammoniaque et de son chlorhydrate absorberait de la chaleur :

AzH^3 étendue $+ O^2 = AzH^3O^2$ étendue : $-11^c,4$
AzH^3,HCl dissous $+ O^2 = AzH^3O^2,HCl$ dissous : $-16,7$
— solide $+ O^2 =$ — solide : $-15,4$

Réciproquement la transformation de l'oxyammoniaque en ammoniaque :

$$AzH^3O^2 \text{ dissoute} + H^2 = AzH^3 \text{ dissoute} + H^2O^2 \text{ dégage} : +80,4$$

De même sa combustion :

$$AzH^3O^2 \text{ étendue} + O = Az + 3HO \text{ dégage} : +79,8.$$

Les alcalis étendus déplacent l'oxyammoniaque immédiatement et en totalité, comme le prouvent les mesures thermiques. En effet, l'union de cette base avec les acides étendus dégage $4^{cal},4$ de moins que la potasse et 3,55 de moins que l'ammoniaque.

Les alcalis concentrés détruisent l'oxyammoniaque. Avec la potasse, il se produit aussitôt de l'ammoniaque et de l'azote :

$$AzH^3O^2 = \frac{1}{3} AzH^3 + \frac{2}{3} Az + H^2O^2 \text{ dégage} : +57^c,0.$$

L'ammoniaque en dissolution même saturée ne détruit pas l'oxyammoniaque. Le gaz ammoniac est absorbé par le chlorhydrate d'oxyammoniaque sec, sans destruction immédiate, l'oxyammoniaque semblant être mise d'abord en liberté à l'état liquide et avec une tension de vapeur très sensible, ce qui permet d'en constater la présence dans les gaz par des analyses convenables. Mais l'oxyammoniaque ne subsiste pas : elle se détruit peu à peu, en donnant surtout naissance à du protoxyde d'azote et à de l'ammoniaque :

$$AzH^3O^2 = \frac{1}{2} AzO + \frac{1}{2} AzH^3 + 11/2HO \text{ dégage} : +41^{cal},1.$$

Au bout de 48 heures, près des $\frac{2}{3}$ de l'oxyammoniaque avaient éprouvé cette

transformation, $\frac{1}{7}$ seulement se trouvant alors changé en azote et en ammoniaque.

L'oxyammoniaque est stable au contraire en présence des acides composés dont l'union lui enlève une partie de son énergie.

En résumé, les observations thermiques confirment et précisent les propriétés instables de l'oxyammoniaque, instabilité due au caractère exothermique de ses divers modes de décomposition.

L'oxyammoniaque précipite les sels de plomb, de fer, de nickel, de zinc, d'alumine et de chrome, sans redissoudre les précipités ; la chaux et la magnésie ne sont pas précipitées.

Lorsqu'on ajoute un sel de cuivre, puis de la soude à la solution d'un sel d'oxyammoniaque, l'oxyde de cuivre précipité se réduit aussitôt à l'état d'oxydule. Cette réaction très sensible permet de déceler la présence de 1 partie de chlorhydrate d'oxyammoniaque dans 10 000 parties d'eau.

Si, avant la réduction, on ajoute un excès d'oxyammoniaque en solution aqueuse, l'oxyde de cuivre se redissout ; cette solution est incolore et limpide : exposée à l'air, il se forme à la surface un dépôt brun verdâtre qui se redissout par l'agitation, tant que la liqueur renferme un excès d'oxyammoniaque. Si l'on ajoute un alcali à la solution, il s'y forme un précipité d'oxydule de cuivre.

L'oxyammoniaque décolore la solution ammoniacale du protoxyde de cuivre.

Le protochlorure de mercure donne par l'oxyammoniaque un précipité qui est jaune pendant quelques instants, mais qui se transforme rapidement en sous-chlorure ; un excès d'oxyammoniaque met du mercure métallique en liberté, avec dégagement de gaz.

Les sels d'argent sont également rapidement réduits, ainsi que le bichromate de potasse, le permanganate de potasse et l'acide iodique.

Dans la plupart de ces réductions, l'oxyammoniaque est tout à fait détruite ; dans d'autres, elle éprouve des métamorphoses particulières qui n'ont pas encore été étudiées.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'étain en grand excès, l'oxyammoniaque n'est pas attaquée.

Sels d'oxyammoniaque. — Les sels d'oxyammoniaque se décomposent brusquement par la chaleur ; ils ne renferment pas d'eau de cristallisation et forment très facilement des solutions sursaturées.

Le chlorhydrate AzH^3O^2,HCl se dépose de sa solution alcoolique en longs cristaux prismatiques analogues à ceux de l'urée. Par l'évaporation spontanée de ses solutions aqueuses, on obtient de grandes tables hexagonales irrégulières. Ces cristaux appartiennent au système monoclinique. Il ne s'altère point de 100 à 110°. A une température plus élevée, il fond et se décompose avec un vif dégagement de gaz. Ces gaz sont l'azote, l'acide chlorhydrique, auxquels s'ajoutent de la vapeur d'eau et du sel ammoniac. Broyé avec du protoxyde de cuivre, il dégage des gaz parmi lesquels il est facile de reconnaître du bioxyde d'azote.

Indépendamment du chlorhydrate AzH^3O^2,HCl, l'oxyammoniaque en forme deux autres : $2(AzH^3O^2),HCl$ et $3(AzH^3O^2)2HCl$.

Le semi-chlorhydrate $2(AzA^3O^2),HCl$ se sépare sous forme de larges lamelles,

lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'oxyammoniaque à une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate AzH^3O^2,HCl. Quelquefois il se dépose en aiguilles ou en gouttelettes qui se concrètent rapidement. On obtient ce sel sec et pur en le lavant à l'alcool, puis à l'éther, et le séchant ensuite dans un courant d'air.

Il cristallise en longs prismes rhombiques, lorsqu'on laisse refroidir et qu'on évapore sur l'acide sulfurique sa solution dans une très petite quantité d'eau tiède.

La solution perd déjà de l'oxyammoniaque à la température ordinaire, aussi les eaux mères des premiers cristaux fournissent-elles le chlorhydrate AzH^3O^2,HCl.

Le semi-chlorhydrate est déliquescent à l'air humide et très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il fond à 85°, mais en se décomposant avec dégagement de gaz.

Le chlorhydrate $3(AzH^3O^2)HCl$ s'obtient en dissolvant dans une très petite quantité d'eau tiède 1 molécule de chlorhydrate AzH^3O^2,HCl et 1 molécule de semi-chlorhydrate $2(AzH^3O^2),HCl$. Il cristallise en prismes rhombiques volumineux, présentant de nombreuses facettes. Par l'addition d'alcool à la solution du semi-chlorhydrate évaporée à une douce chaleur, il se sépare en prismes.

Il présente les mêmes solubilités que le sel précédent, et fond à 95° également en se décomposant. Il ne perd pas de poids par l'exposition sur l'acide sulfurique à la température ordinaire.

Les solutions de ces sels présentent en général les mêmes caractères que l'oxyammoniaque libre. Avec le perchlorure de fer, il y a production d'hydrate de sesquioxyde de fer. Les sels de mercure, d'argent et les chromates sont réduits.

Le chlorhydrate AzH^3O^2,HCl produit avec le sulfate de cuivre un précipité vert qui se redissout par l'agitation ; la solution bleue qui se forme se décolore bientôt, et il se dépose du chlorure cuivreux.

Le semi-chlorhydrate se comporte d'une manière analogue ; seulement le précipité se redissout plus difficilement.

La solution de ces sels, chauffée avec le bichlorure de platine, le décolore; il se dégage du gaz et par le refroidissement, si la concentration est suffisante, il se dépose des aiguilles incolores ayant pour composition $4(AzH^3O^2),PtCl$. C'est le premier sel d'une base platinique dérivée de l'oxyammoniaque. Il est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; chauffé, il se décompose brusquement. Le nitrate d'argent n'en précipite qu'une partie du chlore. Il est probable que ce sel pourra s'obtenir directement par l'action de l'oxyammoniaque sur le protochlorure de platine. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 242.)

Le sulfate d'oxyammoniaque est très soluble dans l'eau. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse en aiguilles du système monoclinique. Il renferme AzH^3O^2,HO,SO^3.

L'oxalate se dépose de sa solution aqueuse concentrée en prismes brillants du système triclinique. Il est peu soluble dans l'eau froide.

L'azotate AzH^3O^2,HO,AzO^5 cristallise difficilement, par évaporation lente, en une masse radiée; il est déliquescent, soluble dans l'alcool absolu; il se décompose vers 100°. Dans sa décomposition par la chaleur, il dégage de grandes quantités de bioxyde d'azote :

$$AzH^3O^2,HO,AzO^5 = 2AzO^2 + 4HO.$$

Le phosphate $(AzH^3O^2,HO)^3,PhO^5$ est très peu soluble dans l'eau froide ; il peut s'obtenir par double décomposition. Vu au microscope, il apparaît sous forme de petits cubes. Les cristaux plus volumineux sont indistincts. Il perd de l'oxyammoniaque par évaporation de sa solution.

L'acétate $AzH^3O^2,HO,C^4H^3O^3$, cristallise de sa solution sirupeuse, additionnée d'un peu d'alcool. Il cristallise en prismes de sa solution dans l'alcool absolu chaud. Il est très soluble, mais non déliquescent ; il fond à 87-88°.

Le tartrate neutre $(AzH^3O^2,HO)^2,C^8H^4O^{10}$ est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare par le refroidissement en gouttelettes qui se solidifient peu à peu ou en lamelles nacrées.

Le picrate, $AzH^3O^2,HO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$, se dépose en cristaux rouge brun, mal formés, de la solution aqueuse ou alcoolique; il est bien moins soluble dans l'éther ou la benzine, d'où il cristallise en petits prismes jaune citron; il est fusible au-dessous de 100° en un liquide rouge qui se concrète en un gâteau cristallin ou qui se boursoufle subitement. (*Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 399.)

Isurétine. — L'oxyammoniaque s'unit directement avec l'acide cyanhydrique, et la combinaison formée n'est pas du cyanhydrate d'oxyammoniaque, mais une nouvelle base isomérique avec l'urée, que MM. W. Lossen et P. Schifferdecker, qui l'ont étudiée, ont nommée *isurétine.*

Pour la préparer, on décompose une solution alcoolique de nitrate d'oxyammoniaque par une quantité équivalente de potasse dissoute dans l'alcool ; on filtre pour séparer l'azotate de potasse formé, on ajoute la quantité nécessaire d'acide cyanhydrique concentré et l'on abandonne le mélange pendant 48 heures. Le liquide évaporé vers 40 ou 50° fournit de grands cristaux d'isurétine qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool tiède. 190 grammes de nitrate d'oxyammoniaque ont donné 60 grammes d'isurétine.

L'isurétine $Az^2C^2H^4O^2 = AzH^3O^2,HC^2Az$ cristallise en prismes, qui ont souvent quelque ressemblance avec les cristaux d'urée. Très soluble dans l'eau, elle se dissout difficilement dans l'alcool froid et dans l'éther; l'alcool tiède la dissout en plus grande proportion, mais elle est insoluble dans la benzine. Ses solutions possèdent une forte réaction alcaline.

Elle fond entre 104 et 105° et commence à se décomposer à une température un peu plus élevée ; la décomposition est très rapide.

La solution d'isurétine donne avec le sulfate de cuivre un précipité vert sale ; avec l'azotate de plomb un précipité blanc et avec le chlorure de mercure un précipité volumineux blanc qui jaunit peu à peu et devient plus dense. Elle ne précipite pas l'azotate d'argent, mais le réduit à chaud ; avec le perchlorure de fer, elle donne une colorotion d'un rouge brun foncé que l'acide chlorhydrique fait disparaître.

Les sels de l'isurétine se décomposent plus ou moins vivement à une température un peu élevée : il faut donc éviter dans leur préparation toute élevation de température.

L'isurétine se dissout dans l'acide azotique concentré et la dissolution dégage, après peu de temps, des vapeurs nitreuses ; si le liquide n'est pas trop étendu, cette décomposition est très tumultueuse.

Le chlorhydrate d'isurétine, $Az^2C^2H^4O^2,HCl$, se présente sous forme de tables rhombiques déliquescentes, fusibles vers 60°. L'alcool absolu le dissout facilement et l'éther le précipite de cette solution sous forme d'une poudre cristalline.

Le sulfate, $Az^2C^2H^4O^2,HO,SO^3$, cristallise en aiguilles très solubles; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse.

L'oxalate acide, $Az^2C^2H^4O^2,HO,C^4HO^7$, cristallise en prismes aplatis et tronqués. Il se dissout dans l'eau moins facilement que les sels précédents ; il est très peu soluble dans l'alcool.

Le picrate, $Az^2C^2H^4O^2,HO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$, constitue des prismes jaunes, solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

L'isurétine, chauffée au-dessus de son point de fusion, se décompose très vivement; il se dégage peu de gaz, mais il se sublime beaucoup de carbonate d'ammoniaque, et le résidu forme une substance amorphe, jaunâtre, presque insoluble dans l'eau à chaud. La solution bouillante dépose par le refroidissement des flocons très légers, qui possèdent la composition et les caractères de l'ammélide, $C^{12}H^9Az^9O^6$.

Lorsqu'on évapore la solution d'isurétine au bain-marie, elle dégage de l'azote, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque; le résidu renferme plusieurs substances, parmi lesquelles se trouvent de l'urée et du biuret. (*Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 594.)

Action de l'oxyammoniaque sur l'éther oxalique. — L'oxyammoniaque agit sur l'éther oxalique à la manière des ammoniaques composées (M. H. Lossen) :

$$\underbrace{(C^4H^4)^2C^4H^2O^8}_{\text{Ether oxalique.}} + 2(AzH^3O^2) = C^4H^4Az^2O^8 + \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}}.$$

L'amide, $C^4H^4Az^2O^8$, possède les caractères d'un acide, M. Lossen nomme ce composé *acide oxalhydroxamique*.

Lorsqu'on ajoute de l'éther oxalique à une solution alcoolique bouillante d'oxyammoniaque et qu'on laisse refroidir après une minute d'ébullition, il se dépose d'abondantes lamelles minces qui constituent le sel d'oxyammoniaque du nouvel acide :

$$C^4H^7Az^3O^{10} = AzH^3O^2,HO,C^4H^3Az^2O^7.$$

Il faut donc pour une molécule d'éther oxalique trois molécules d'oxyammoniaque; il est même avantageux d'en employer un excès.

On obtient l'acide libre en faisant agir l'acide chlorhydrique étendu sur ce sel. Il est très peu soluble dans l'eau froide et peut être purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Il forme des prismes microscopiques, terminés par des faces pyramidales. A 105°, il déflagre.

L'eau bouillante ne le décompose pas, mais sous l'influence de la potasse bouillante, il donne de l'oxalate. L'acide chlorhydrique chaud le dédouble à la longue en oxyammoniaque et en acide oxalique. L'acide azotique concentré l'attaque avec violence; l'acide étendu agit plus tranquillement : une partie du carbone se dégage à l'état d'acide carbonique et peut-être d'oxyde de carbone, et l'autre partie, un peu plus de la moitié, reste dissoute à l'état d'acide oxalique.

Cette réaction a été utilisée par M. Lossen pour l'analyse de l'acide et de ses

sels, cette analyse s'effectuant difficilement par combustion avec l'oxyde de cuivre, à cause de la facilité avec laquelle ces composés font explosion, explosion qu amène parfois la rupture du tube à combustion. Les gaz qui se dégagent sont conduits à travers une colonne d'oxyde de cuivre et de cuivre dans des tubes absorbants pour peser l'acide carbonique. Quant à l'acide oxalique resté en dissolution, on le précipite à l'état d'oxalate de chaux qu'on recueille et qu'on calcine.

Les oxalhydroxamates sont insolubles ou peu solubles dans l'eau. Chauffés de 130° à 180° au plus, ou arrosés d'acide sulfurique concentré, ils font explosion avec violence.

L'oxalhydroxamate d'oxyammoniaque se décompose déjà lentement au-dessous de 100°, et à 105° il se décompose avec déflagration. Il colore la peau et le papier en rouge ; cette coloration disparaît par les acides minéraux. Ce sel ammoniacal précipite les sels de strontiane, de cobalt, de nickel, de plomb, de cuivre, d'argent et de mercure. Ces trois derniers précipités se réduisent par la chaleur.

Les sels de potasse et de soude s'obtiennent en saturant l'acide libre. Ils sont peu solubles à froid, beaucoup plus à chaud. Le sel de potasse forme des cristaux mamelonnés ; le sel de soude de petites tables : ils renferment

$$C^4H^2Az^2O^6,KO,HO — C^4H^2Az^2O^6,NaO,HO ;$$

il n'existe pas de sel plus basique.

Les sels de chaux et de zinc, $C^4H^2Az^2O^6,2CaO$ et $C^4H^2Az^2O^6,2ZnO$, forment des précipités cristallins insolubles lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de chlorure de calcium ou de chlorure de zinc additionnée d'acide oxalhydroxamique.

Le sel de baryte forme des cristaux lenticulaires microscopiques, réunis en croix ou en rosettes, insolubles même dans l'eau bouillante. Ce sel a été préparé de différentes manières, par exemple, par l'hydrate de baryte et l'acide libre. La composition de ce sel conduit à la formule

$$C^{12}H^8Az^6O^{24}Ba^4 = C^4H^2Az^2O^6,2BaO + 2(C^4H^2Az^2O^6,HO,BaO).$$

Le sel d'argent, $C^4H^2Az^2O^6,2AgO$, est un précipité blanc, détonant déjà au-dessous de 100°, mais assez faiblement.

L'étude de ces sels montre que l'acide oxalhydroxamique est bibasique. Les sels de potasse et de soude sont des sels acides ; les sels d'argent, de calcium, de zinc sont des sels neutres et le sel de baryte est intermédiaire.

Indépendamment de l'acide oxalhydroxamique, il paraît se former dans la même réaction un corps présentant la même composition, mais doué d'autres caractères : il est notablement plus soluble et se forme principalement lorsqu'on emploie un excès d'éther oxalique dans la préparation indiquée ci-dessus. (*Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 129, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CL, p. 314.)

Dérivés benzoyliques de l'oxyammoniaque. — Les trois atomes d'hydrogène de l'oxyammoniaque peuvent facilement être remplacés par le radical benzoyle ; le dérivé tri-benzoylique est un corps neutre, les dérivés mono et di-benzoyliques sont des acides

M. Heintz a obtenu le dernier par l'action du chlorure de benzoyle sur le chlorhydrate d'oxyammoniaque. La réaction est plus facile avec l'oxyammoniaque libre, qui est transformée presque totalement en acides *benzhydroxamique* et *dibenzhydroxamique* (M. Lossen).

On ajoute peu à peu, en agitant bien, le chlorure de benzoyle à une solution de chlorhydrate d'oxyammoniaque sursaturée par la soude :

$$AzH^5O^2,HCl + C^{14}H^5O^2Cl + 2NaO,CO^2 = AzH^2(C^{14}H^5O^2)O^2 + 2NaCl + 2CO^2 + 2HO$$

$$2(AzH^5O^2,HCl) + 4(C^{14}H^5O^2Cl) + 6(NaO,CO^2) = 2[AzH(C^{14}H^5O^2)^2O^2] + 6NaCl + 6CO^2 + 6HO.$$

Les deux acides se produisent toujours en même temps. On ajoute 3 parties de chlorure de benzoyle à 1 partie de chlorhydrate d'oxyammoniaque qu'on dissout dans 8 à 10 parties d'eau et qu'on additionne d'assez de soude pour transformer tout le chlore du chlorure de benzoyle et du chlorhydrate d'oxyammoniaque en chlorure de sodium ; il se produit toujours une odeur d'amandes amères. Quand la réaction est terminée, tout l'acide dibenzhydroxamique, qui est à peu près insoluble, est précipité, en même temps qu'un peu d'acide benzhydroxamique, dont la majeure partie reste dissoute et peut être précipitée à l'état de sel barytique par l'eau de baryte. On redissout le produit insoluble dans l'alcool bouillant qui, par le refroidissement, laisse déposer l'acide dibenzhydroxamique, dont une nouvelle quantité cristallise par l'évaporation. Les dernières eaux mères renferment de l'acide benzhydroxamique en même temps que de l'acide benzoïque qui prend naissance.

M. Lossen a obtenu, à l'aide de 17 grammes de chlorhydrate d'oxyammoniaque, 17 grammes d'acide benzhydroxamique et 12 grammes d'acide dibenzhydroxamique.

La grande insolubilité de ce dernier composé permet de l'obtenir à l'aide de l'oxyammoniaque impure. Ainsi l'on peut employer le produit de l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique. On laisse digérer pendant huit jours 354 grammes d'étain avec 112 grammes d'acide azotique de 1,4 de densité, 800^{cc} d'acide chlorhydrique de 1,14 de densité et 800^{cc} d'eau. Dans les premiers temps, il faut maintenir le ballon contenant le mélange dans de l'eau froide. On sursature finalement avec du carbonate de soude sec en poudre, on filtre et on ajoute peu à peu le chlorure de benzoyle. Comme on opère sur une quantité inconnue d'oxyammoniaque, il faut de temps à autre essayer la solution par un sel de cuivre et de la potasse pour voir si elle renferme encore de l'oxyammoniaque. On maintient la liqueur alcaline et, quand la réaction est terminée, on la sature par l'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide dibenzhydroxamique.

Cette opération exige une plus grande quantité de chlorure de benzoyle, mais cet inconvénient est largement compensé, parce qu'on évite la préparation compliquée de l'oxyammoniaque pure. 400 grammes de chlorure de benzoyle ont donné 180 grammes d'acide dibenzhydroxamique. Il ne se forme pas ainsi de quantités notables d'acide monobenzhydroxamique, mais celui-ci peut facilement être obtenu par le dédoublement du premier.

L'acide benzhydroxamique, $AzH^2(C^{14}H^5O^2)O^2$, cristallise en lamelles ou en tables rhombiques par le refroidissement de sa solution aqueuse saturée à chaud ou par l'évaporation de sa solution éthéro-alcoolique. Il se dissout dans 44,5 parties d'eau

à 6° ; il est plus soluble à chaud. Il est très soluble dans l'alcool, peu dans l'éther, point dans la benzine. Il fond à 125° et se décompose ensuite brusquement.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en acide benzoïque et oxyammoniaque.

C'est un acide monobasique, mais donnant de préférence des sels acides.

Le benzhydroxamate acide de potasse, $AzH(C^{14}H^5O^2)O,KO + AzH^2(C^{14}H^5O^2)O^2$, cristallise en prismes aplatis ou en lamelles rhombiques, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau.

Le sel acide de soude cristallise avec 6 équivalents d'eau en grandes tables allongées efflorescentes, plus solubles dans l'eau que le sel de potasse, peu solubles dans l'alcool.

Le benzhydroxamate acide de baryte, $AzH(C^{14}H^5O^2)O,BaO + AzH^2(C^{14}H^5O^2)O^2$, se présente sous forme de petits prismes, obtenus par la décomposition incomplète du sel neutre.

Le sel neutre, $AzH(C^{14}H^5O^2)O,BaO$, se prépare en ajoutant du chlorure de baryum au sel acide de potasse neutralisé par l'ammoniaque. Il se dépose sous forme d'aiguilles microscopiques.

Le sel de chaux neutre est un précipité amorphe ressemblant à l'alumine.

Le sel de zinc, $AzH(C^{14}H^5O^2)O,ZnO$, cristallise en prismes microscopiques.

Les autres sels métalliques sont des précipités amorphes, dont quelques-uns deviennent peu à peu cristallins. Le sel d'argent noircit immédiatement. Le perchlorure de fer donne avec l'acide libre ou ses sels solubles un précipité rouge, soluble dans un excès de perchlorure avec une coloration rouge cerise foncé : cette réaction est caractéristique.

L'acide dibenzhydroxamique, $AzH(C^{14}H^5O^2)^2O^2$, se dépose en aiguilles par refroidissement de sa solution saturée à chaud ; l'alcool l'abandonne en cristaux orthorhombiques brillants.

Il est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant. Il a une réaction acide. Il fond à 145°, puis se décompose brusquement en émettant des vapeurs irritantes. Les produits de sa distillation renferment de la benzanilide.

Les acides le dédoublent en oxyammoniaque et acide benzoïque. Ses solutions alcalines se dédoublent facilement en acide benzoïque et acide benzhydroxamique.

La baryte produit bien ce dédoublement : la solution ne tarde pas à se troubler, en laissant déposer le benzhydroxamate de baryte, tandis que le benzoate reste dissous.

Inversement on peut transformer l'acide monobenzhydroxamique en acide dibenzhydroxamique par l'addition de chlorure de benzoyle à sa solution.

L'acide dibenzhydroxamique est monobasique.

Le sel de potasse, $Az(C^{14}H^5O^2)^2O,KO$, se dépose en lamelles nacrées par addition de potasse alcoolique à la solution alcoolique de l'acide libre. Ce sel se décompose brusquement à 100°, en donnant du benzoate de potasse et un corps neutre peu soluble. Une décomposition analogue paraît se produire peu à peu dans la solution aqueuse froide.

Le sel de soude est plus soluble dans l'alcool. Ce sont des cristaux durs, formés de prismes microscopiques, souvent disposés en croix.

Le sel de plomb est un précipité blanc ; le sel d'argent est assez stable.

Les sels alcalino-terreux sont solubles ; ceux des autres métaux sont insolubles et se précipitent ; le sel de sesquioxyde de fer est jaune rougeâtre.

Le composé neutre, $Az(C^{14}H^{5}O^{2})^{3}O^{2}$, que M. Lossen nomme *tribenzhydroxylamine*, se trouve parmi les produits de l'action du chlorure de benzoyle dissous dans un hydrocarbure bouillant à 110° sur le chlorhydrate d'oxyammoniaque, et se sépare facilement grâce à son insolubilité.

Il se produit aussi par l'action à 100° du chlorure de benzoyle sur le dibenzhydroxamate de potasse ; on le lave à l'éther et à l'eau, puis on le fait cristalliser dans l'alcool.

La tribenzhydroxylamine est insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en prismes brillants par le refroidissement ; par l'évaporation lente de sa solution alcoolique, elle s'obtient en cristaux aplatis à deux axes.

Elle fond à 141-142° et se décompose vers 190°. La potasse alcoolique la dédouble en benzoate et dibenzhydroxamate de potasse. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 347.)

Oxyammoniaque diéthylée. — Outre l'oxyammoniaque et l'ammoniaque, la réduction de l'éther nitrique donne naissance à de petites quantités de bases renfermant du carbone dont les chlorhydrates se retrouvent dans les dernières eaux mères qui ont laissé déposer les chlorhydrates d'oxyammoniaque et d'ammoniaque.

Pour isoler ces bases, M. Lossen a précipité ces eaux mères étendues d'eau par la soude pour séparer l'étain, l'oxyde de fer et la chaux, provenant des réactifs employés ; il a neutralisé de nouveau la liqueur filtrée, l'a évaporée à sec et redissoute dans l'alcool. La solution alcoolique des chlorhydrates, renfermant encore du chlorhydrate d'oxyammoniaque, est incristallisable. On transforme ces chlorhydrates en sulfates, puis, en ajoutant une quantité équivalente d'acide oxalique, on précipite l'acide sulfurique par l'eau de baryte ; on concentre la liqueur filtrée renfermant les oxalates et on additionne le résidu d'alcool absolu. Après quelque temps, il se sépare des croûtes cristallines que l'on purifie par des lavages à l'alcool et par recristallisation.

Ces cristaux sont de trois espèces : les moins solubles sont des tables rhomboïdales transparentes ; en même temps que ceux-ci, ou peu après, se déposent des prismes réunis en étoiles, légèrement colorés, qu'on sépare facilement des premiers ; enfin les eaux mères de ceux-ci déposent des lamelles qui paraissent différentes des autres cristaux.

Les cristaux prismatiques ont seuls pu être obtenus en assez grande quantité pour être étudiés. Ils constituent l'oxalate acide d'une base

$$AzC^{8}H^{11}O^{2} = AzH(C^{4}H^{5})^{2}O^{2},$$

c'est à-dire de l'oxyammoniaque diéthylée.

Cet oxalate acide est assez soluble à froid, très soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en aiguilles microscopiques.

La chaleur le décompose en dégageant des vapeurs ammoniacales, mais sans le charbonner.

L'oxalate neutre, $(AzC^8H^{11}O^2)^2,2HO,C^4O^6$, cristallise dans l'eau en prismes rhomboïdaux aigus, insolubles dans l'alcool absolu.

Le sulfate, $AzC^8H^{11}O^2,HO,SO^3$, est incristallisable dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu, d'où l'éther le sépare en lamelles microscopiques.

Le chlorhydrate est incristallisable; sa solution alcoolique concentrée donne avec le chlorure de platine un précipité qui renferme :

$$AzC^8H^{11}O^2,HCl + PtCl^2.$$

Les solutions étendues ne fournissent ce sel que par l'évaporation, en lamelles hexagonales jaune orange.

Le phosphate, $(AzC^8H^{11}O^2)^2,3HO,PhO^5$, cristallise en prismes peu solubles dans l'alcool absolu bouillant.

Pour isoler la base $AzC^8H^{11}O^2$, il faut traiter un de ses sels par la potasse, agiter la liqueur avec de l'éther et soumettre la couche éthérée à la distillation. Il reste ainsi un liquide sirupeux très alcalin, fort soluble dans l'eau et qui ne distille que difficilement avec la vapeur d'eau.

La solution aqueuse de cette base donne avec les sels de fer, de chaux, de cobalt, de nickel, de plomb, des précipités insolubles dans un excès de base. Elle donne avec le sulfate de cuivre un précipité blanc bleuâtre, qui se dissout dans un excès de base avec une coloration violette qui ne disparaît ni par l'ébullition ni par l'action de la potasse.

Le nitrate d'argent donne un précipité soluble dans un excès ; cette solution est réduite par l'ébullition avec de la potasse. Avec le chlorure de mercure il ne se produit qu'un trouble à froid, soluble dans un excès ; à chaud il se forme un précipité volumineux. (*Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. IV, p. 399.)

CHLORE

Par M. A. JOLY.

Équivalent, poids atomique.	35,5
Équivalent en volume..	2
Densité rapportée à l'hydrogène.	35,5
Densité rapportée à l'air.	2,44
Poids du litre.	3^{gr},17

HISTORIQUE.

Le chlore a été découvert par Scheele en 1774. Passant en revue l'action des acides sur la magnésie noire (bioxyde de manganèse), Scheele fut conduit à essayer l'action de l'*acide du sel* (acide chlorhydrique). Il vit, au contact de l'acide et du bioxyde pulvérisé, se former un liquide brun dégageant lentement des bulles de gaz douées d'une odeur suffocante. Le gaz recueilli est vert : Scheele en étudie les principales propriétés (action sur les métaux, sur les matières colorantes organiques). La théorie régnante est la théorie du phlogistique : le nouveau gaz est de l'*acide marin déphlogistiqué*.

Pour les auteurs de la nomenclature chimique, le nouveau gaz est un *acide :* il doit être *oxygéné*.

« Quoiqu'on ne soit pas encore parvenu ni à composer, ni à décomposer l'acide qu'on retire du sel marin, on ne peut douter cependant qu'il ne soit formé comme tous les autres de la réunion d'une base acidifiable avec l'oxygène. Nous avons nommé cette base inconnue *base muriatique*, *radical muriatique*, du mot latin muria donné anciennement au sel marin[1]. »

L'action des corps oxydants (oxyde de manganèse, de plomb) sur l'acide marin fournit le gaz découvert par Scheele ; ce gaz doit être de l'*acide muriatique oxygéné*.

Il y a, pour le radical muriatique, comme pour le soufre, deux degrés d'oxygénation. « Mais tandis que, pour ce dernier, une dose plus grande d'oxygène convertit l'acide sulfureux en acide sulfurique, c'est-à-dire en un acide qui présente des qualités acides plus marquées, qui est beaucoup plus fixe, qui ne peut exister dans l'état de gaz qu'à une haute température, qui n'a point d'odeur et qui s'unit à l'eau

1. Lavoisier. *Traité élémentaire de Chimie*. Œuvres complètes. I.

en très grande quantité; c'est le contraire dans l'acide muriatique, l'addition d'oxygène le rend plus volatil, d'une odeur plus pénétrante, etc. » Au lieu d'employer les dénominations d'acides *muriateux* et *muriatique*, « nous avons cru, dit encore Lavoisier, que cet acide qui présente des résultats particuliers, et dont *on ne connaît aucun autre exemple* en chimie, demandait une exception et nous nous sommes contentés de le nommer *acide muriatique oxygéné*. »

Ce qui semble d'ailleurs confirmer cette manière de voir, c'est que Berthollet constate que la solution de ce gaz, exposée au soleil, laisse dégager de l'oxygène.

Henry, Berthollet, Gay-Lussac et Thénard, Davy, en faisant agir l'acide muriatique sur certains oxydes ou des métaux, forment des muriates avec mise en liberté de vapeur d'eau dans le premier cas et d'hydrogène dans le second. Gay-Lussac et Thénard en concluent que l'acide muriatique est le seul gaz dans lequel il soit permis d'admettre de l'eau combinée[1]. Les acides anhydres ne décomposent pas en effet les muriates, mais il y a immédiatement décomposition en présence de l'eau.

L'acide muriatique est donc un *hydrate d'oxyde de murium*; le gaz de Scheele un *peroxyde de murium*. Mais en même temps qu'ils formulent ces conclusions de leurs expériences (1809), Gay-Lussac et Thénard ajoutent[2] : « Le gaz muriatique oxygéné n'est pas décomposé par le charbon et on pourrait, d'après ce fait et ceux qui sont rapportés dans ce mémoire, supposer que *ce gaz est un corps simple;* les phénomènes qu'il présente s'expliquent assez bien dans cette hypothèse : nous ne chercherons point cependant à la défendre parce qu'il nous semble qu'ils s'expliquent encore mieux, en regardant l'acide muriatique oxygéné comme un corps composé. »

Gay-Lussac et Thénard étaient des élèves de Lavoisier; il leur semblait difficile d'admettre qu'un acide ne fût pas oxygéné. H. Davy[3], plus hardi, n'hésita pas à regarder l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple et l'acide muriatique comme un composé de ce gaz avec l'hydrogène. Ce corps simple, il l'appela *chlorine* (de χλωρός, jaune verdâtre), nom que Gay-Lussac remplaça par celui de *chlore*.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le chlore est un gaz jaune-verdâtre d'une odeur vive et spéciale. Il est dangereux à respirer, car, même dilué dans une assez grande quantité d'air, il attaque les organes respiratoires, provoque la toux et peut même déterminer des crachements de sang.

Sa densité, à 0° et sous la pression de 760 millimètres, est 2,4502 suivant Regnault, 2,4482 suivant Bunsen. On en déduit pour le poids du litre de chlore, dans les conditions normales de température et de pression, 3gr,17.

Si l'on prend comme équivalent du chlore le nombre moyen 35,5, 35gr,5 de ce gaz occuperont le même volume que 1 gr. d'hydrogène, soit 11 litres 16. Son équivalent en volume est alors le même que celui de l'hydrogène, c'est-à-dire 2, et la densité rapportée à l'hydrogène est 35,5.

1. Gay-Lussac et Thénard, *Recherches physico-chimiques*, II, 93.
2. Gay-Lussac et Thénard, *Mémoires d'Arcueil*, II, 357; *Recherches physico-chimiques*, II, 156.
3. H. Davy, *Annales de Chimie*, octobre 1810.

Le poids atomique est représenté par le même nombre que l'équivalent en poids

En opérant par la méthode de Bunsen, à des températures croissantes, Ludwig[1] a obtenu des nombres décroissants.

Temp.	Densités
20°	2,4807
50°	2,4783
100°	2,4685
150°	2,4609
200°	2,4502

Ce qui tend à montrer que le coefficient de dilatation du chlore est supérieur à celui de l'air.

En 1879[2] Victor et Carl Meyer ont fait connaître une méthode simple et rapide pour déterminer les densités de vapeur, méthode applicable aux températures les plus élevées que peut fournir un four Perrot et que l'on trouvera décrite dans l'*Exposé de quelques propriétés générales des corps* de M. A. Ditte. 369. (*Encyclopédie chimique.*)

V. et C. Meyer[3] ont appliqué leur méthode à la détermination des densités du chlore aux températures élevées. Le gaz était produit par la décomposition du bichlorure de platine dans un tube de porcelaine. Ils ont obtenu les nombres suivants :

Températures	Densités	
620°	2,42	2,46
808°	2,21	2,19
1028°	1,85	1,89
1242°	1,65	1,66
1392°	1,66	1,67
1567°	1,60	1,62

La densité décroît donc rapidement jusque vers 1200° pour rester ensuite constante et égale aux $\frac{2}{3}$ de la densité obtenue aux basses températures.

Une première hypothèse est que le poids moléculaire du chlore diminue et devient, à partir de 1200°, égal aux $\frac{2}{3}$ de 71, soit 47,3.

Une seconde hypothèse a été émise par V. Meyer. Revenant aux vues anciennes sur la nature du chlore, il admet que le chlore n'est pas un corps simple, mais un composé oxygéné, un *oxyde de murium* qui se dédouble au-dessus de 1200° en oxygène et un oxyde inférieur. Meyer aurait en effet constaté la mise en liberté d'une petite quantité d'oxygène en portant le chlore aux températures élevées[4].

1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1868, p. 232.
2. V. et Carl Meyer, *Nouvelle méthode pour déterminer la densité des gaz et des vapeurs. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, XII, 1115, 1196, 1284.
3. V. et C. Meyer, *loc. cit.*, 1246.
4. Dans sa communication *Sur la densité du chlore à de hautes températures*, M. Crafts, Comptes rendus (CX, 309) met en note que, dans une séance de la Société chimique de Zurich, du 21 juillet 1879, M. Victor Meyer a développé la théorie du murium ; cette communication a été publiée par M. Watson Smith, *Chemical News*, XXXIX, p. 49.

En admettant avec MM. Meyer que le chlore, aux températures élevées, n'attaque pas la porcelaine et que les vases sont restés imperméables aux gaz du foyer, Lieben[1] fait remarquer que, ne connaissant pas la loi de variation des volumes des gaz aux températures élevées, nous admettons que les coefficients de dilatation sont les mêmes que celui de l'air. Il suffit, pour expliquer cette diminution de densité du chlore, d'admettre qu'aux températures élevées le coefficient de dilatation du chlore est supérieur à celui de l'azote ou de l'oxygène, tandis que, au-dessous de 600°, les coefficients sont sensiblement égaux.

Crafts[2], modifiant légèrement la méthode de MM. Meyer, a repris quelques déterminations de densité du chlore ; il a obtenu des nombres un peu plus élevés que ceux indiqués ci-dessus. Il a remarqué d'ailleurs que la porcelaine de Bayeux était perméable pour l'hydrogène et pour la vapeur d'eau, fait qui a son importance si on songe que le tube de porcelaine est chauffé à feu nu dans la flamme du gaz au four Perrot ; l'émail est attaqué et l'oxygène obtenu par Meyer peut n'avoir pas d'autre origine.

Pour le brome et l'iode, nous verrons également la densité diminuer lorsque la température s'élève et nous serons amenés à discuter de plus près ces expériences délicates.

La chaleur spécifique, à pression constante, a été déterminée par Regnault : en poids elle est 0,12099 ; la chaleur spécifique en volume est 0,29645, supérieure d'un quart environ à celle des autres gaz simples, ce qui fournit pour la chaleur spécifique moléculaire à pression constante ($Cl^2 = 71$) le nombre 8,59 de $+10°$ à $+200°$.

On n'a pu déterminer ni la dilatation du chlore, ni sa loi de compressibilité ; on admet dans les calculs que son coefficient de dilatation est le même que celui des gaz regardés autrefois comme permanents (oxygène, azote), et on suppose que la loi de Mariotte lui est applicable.

Solubilité. — Le chlore est soluble dans l'eau et la dissolution est fort employée dans les laboratoires sous le nom d'eau de chlore ; elle est d'un maniement plus commode que le gaz lorsqu'on n'a besoin que d'une petite quantité de réactif.

La dissolution peut se faire, comme pour les autres gaz, dans l'appareil de Woolf (fig. 130).

Un premier flacon renfermant une petite quantité d'eau est destiné à arrêter les vapeurs d'acide chlorhydrique entraînées. Au sortir du dernier flacon, le gaz non absorbé est retenu par une solution alcaline étendue.

Mais il est plus commode et plus simple, pour obtenir cette dissolution, de faire arriver le tube de dégagement dans un grand flacon rempli d'eau ; de temps en temps on ferme le flacon et on agite de façon à déterminer l'absorption.

La solution est jaune-verdâtre ; elle doit être conservée à l'abri de la lumière, dans un flacon en verre noir ou en verre ordinaire entouré de papier noir et bouché à l'émeri.

1. Lieben, *Sur la densité du chlore à température élevée*, Comptes rendus, LXXXIX.
2. J. M. Crafts, *Sur la densité du chlore à hautes températures*, Comptes rendus, XC, 183-309.

La solubilité a été déterminée à diverses températures par Gay-Lussac et Pelouze,

Temp.	Coefficient de solubilité d'après Gay-Lussac[1]	Pelouze[2]
0°	1,44	1,75 à 1,80
3°	1,52	—
7°	2,17	—
8°	3,04	—
9°	—	2,70 à 2,75
10°	3,04	2,70 à 2,75
14°	—	2,45 à 2,60
17°	2,37	—
23°	—	2,00 à 2,10
35°	1,70	—
70°	—	0,60 à 0,65

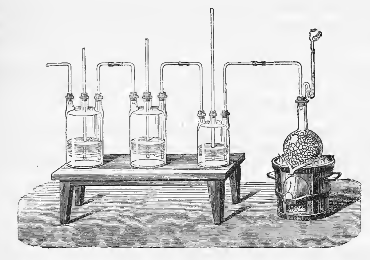


Fig. 130.

A l'ébullition, tout le chlore se dégage rapidement; il en est de même si à la température ordinaire on fait passer un rapide courant d'air dans la dissolution.

A l'inspection du tableau ci-dessus, on remarque cette anomalie que la solubilité croît de 0° à 8° environ, pour décroître ensuite. Ce fait peut s'expliquer de la manière suivante. Aux environs de 0° le chlore et l'eau forment un composé solide l'hydrate de chlore. Au-dessous de 8° c'est cet hydrate qui se dissout, puis la température s'élevant, il se dissocie et l'on détermine alors la solubilité propre du gaz.

Roscoé[3] a étudié la solubilité dans l'eau de 14° à 25° d'un mélange, à volumes égaux, de chlore et d'hydrogène. Le volume de chlore dissous a été trouvé plus

1. Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique* (3) VII, 113.
2. Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique* (3) VII, 188.
3. *Ann. der Chemie und Pharmacie*, XCV, p. 357.

grand que ne l'indique la loi de solubilité. Il opérait à l'obscurité, et a constaté qu'il ne se formait ni acide chlorhydrique, ni composés oxygénés du chlore. — En présence de l'acide carbonique, de 13° à 38°, le chlore s'est dissous en plus forte proportion que ne l'indique la théorie [1].

Les nombres cités ci-dessus, variables d'un observateur à l'autre, ne peuvent être considérés que comme approchés. Il importe d'abord que la dissolution soit faite à l'abri de la lumière. Les proportions de chlore dissous varient en effet, à une même température, avec la durée du contact et l'intensité de la lumière. M. Berthelot [2] a constaté, par exemple, que 1 litre d'eau qui avait dissous d'abord par saturation dans une atmosphère de chlore pur, sous la pression ordinaire, 4 grammes de chlore, en prenait 6 grammes par une action prolongée. Pelouze a pu trouver jusqu'à 8gr,2 à 10°. Il ne s'agit plus alors d'un simple phénomène de dissolution; il y a lieu de tenir compte de la décomposition de l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et d'oxacides du chlore.

La chaleur dégagée [3] dans la dissolution du chlore dans l'eau subit également des variations notables; pour 35gr,5 de chlore entrés en dissolution, M. Berthelot a trouvé, même à l'obscurité, des nombres variant de 1cal,50 à 3cal,77, le premier nombre correspondant à la dissolution simple, le second à la décomposition de l'eau.

Solubilité du chlore dans les dissolutions de chlorures. — Tandis que 1 partie d'eau dissout à + 15° environ 2 parties de chlore, une solution saturée de chlorure de potassium en dissout moins de $\frac{1}{5}$ [4].

Dans les solutions concentrées des chlorures terreux la solubilité du chlore est également moindre que dans l'eau [5].

Pour 1 litre de liquide, vers 12°, les solutions suivantes, qui sont loin d'être concentrées, ont dissous :

CaCl + 15 HO	2gr,45
MgCl + 15 HO	2 ,33
MnCl + 11 HO	2 ,00

La chaleur dégagée est à peu près la même que dans l'eau pure (+ 1cal,5). La solubilité croît avec la dilution, et la formation consécutive des oxacides du chlore s'y opère comme dans l'eau.

Absorption par le charbon. — Le charbon de bois peut absorber un poids de chlore égal à son propre poids ; cette absorption est accompagnée d'une élévation de température [6].

Le charbon chloré à été utilisé par Melsens pour la liquéfaction du chlore.

Avec l'aide du chlore ainsi condensé dans les pores du charbon, certaines réactions se produisent plus facilement qu'avec le gaz. Ainsi l'hydrogène forme de

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, XCV, p. 357.
2. Berthelot, *Comptes rendus*, XCI, p. 191.
3. Berthelot, *Ann. de chimie et de physique*, 5e série, p. 322.
4. Dettmer, *Annalen der pharmacie*, XXXVIII, 35.
5. Berthelot, *Comptes rendus*, XCI, 193.
6. Melsens, *Comptes rendus*, LXXVI, 92

l'acide chlorhydrique à froid, à l'abri complet de la lumière, quand il passe sur des charbons saturés de chlore ; une partie de l'acide chlorhydrique formé se dégage.

L'eau est décomposée à froid et à l'abri de la lumière ; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique. Si on fait passer, à l'obscurité, un mélange de chlore et d'acide sulfureux sur de la braise purifiée, on obtient de l'acide chlorosulfurique.

Liquéfaction. — Faraday a liquéfié le chlore en le comprimant à 4 atmosphères environ à + 15° ou en le refroidissant à — 40° sous la pression atmosphérique.

D'après Niemann les tensions du chlore liquide seraient à

12°,5	8 atm. 1/2.
0°	6 atm.

Le liquide obtenu est jaune-verdâtre foncé ; sa densité est de 1,33. Il bout à — 33°6 (Regnault) et se solidifie vers — 50°, température produite par l'évaporation rapide de l'acide sulfureux liquide (Loir et Drion).

La liquéfaction du chlore peut être aisément obtenue en décomposant en vase clos, par la chaleur, l'hydrate de chlore $Cl + 5\,H^2O^2$ (Davy et Faraday) [1].

Les cristaux d'hydrate de chlore, essuyés rapidement, sont introduits dans un tube en verre fort que l'on ferme à la lampe. Si l'on plonge la partie inférieure du tube dans l'eau à 38°, l'hydrate fond ; il se forme deux couches liquides ; l'une est de l'eau colorée par du gaz dissous, la couche inférieure est le chlore liquide.

Si on opère dans un tube à deux branches en forme de V renversé (tube de Faraday (fig. 44), on refroidira la branche vide, tandis que celle qui contient l'hydrate

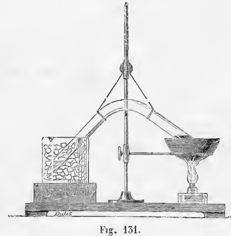


Fig. 131.

est maintenue à 30° environ ; le chlore liquéfié distille. C'est ainsi qu'on opère généralement dans les cours.

Melsens (*Comptes rendus de l'Académie*, LXXVII, p. 781) a proposé, pour liquéfier le chlore, d'utiliser l'absorption de ce gaz par le charbon de bois.

1. Davy et Faraday, *Philosophical Transactions*, 1823, 160-198.

Le charbon (braise) préalablement purifié par le chlore au rouge, lavé, séché et calciné, est saturé de chlore dans un tube analogue au tube de Faraday, mais dans lequel la branche qui renferme le charbon est beaucoup plus longue. Cette branche étant enveloppée de glace, on fait circuler dans l'appareil un courant de chlore et, lorsque l'absorption est terminée, on ferme les deux extrémités de l'appareil à la lampe. Si l'on chauffe la longue branche dans un bain d'eau bouillante, tandis que la courte branche est plongée dans un mélange réfrigérant, le gaz vient s'y liquéfier (fig. 132).

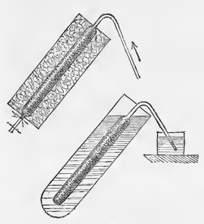


Fig. 132.

En enlevant le tube, le chlore liquide entre en ébullition et va de nouveau se condenser pendant que la courte branche se recouvre de givre.

Ce procédé de liquéfaction est applicable à beaucoup d'autres gaz.

SPECTRE DU CHLORE.

On obtient un spectre secondaire du chlore quand on fait éclater l'étincelle dans ce gaz à la pression ordinaire, au moyen d'une machine de Holtz[1]. Avec la bobine il y a lieu d'éliminer quelques raies métalliques au voisinage des électrodes.

Le spectre d'absorption ne coïncide probablement pas avec le spectre électrique.

Les flammes vertes des composés organiques chlorés ne donnent que les bandes du carbone.

Les principales raies du spectre du chlore sont en longueur d'onde :

Orangé	α	611,0	
		546,0	
Vert	β	544,5	
		542,3	Très vive.
		539,0	
—	γ	521,6	Très vive. Diffuse.
—	ε	510,1	
		507,5	
		482,0	
Bleu.	ζ	481,0	
		479,5	
—	η	457,0	Triple.

MM. Troost, Hautefeuille et Ditte[2] ont examiné comparativement les spectres

1. Salet, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, XXVIII.
2. *Comptes rendus* LXXIII, 1871.

des métalloïdes appartenant à une même famille. Ils ont remarqué que dans chaque famille de métalloïdes il y a un même nombre de maxima lumineux, lesquels se déplacent, comme tout l'ensemble du spectre, du rouge vers l'ultra-violet, quand on passe des éléments les plus électronégatifs aux corps voisins des métaux.

Pour les métalloïdes de la famille du chlore, plus spécialement étudiés par M. Ditte, il y a deux maxima de lumière accompagnés de bandes moins intenses qui limitent à une faible largeur la région vraiment éclatante du spectre. Les maxima de lumière se rapprochent quand on va du chlore à l'iode, et les raies brillantes, très nettes dans le chlore, s'élargissent et prennent l'aspect de bandes très larges et estompées pour l'iode.

M. Gernez [1] a étudié le spectre d'absorption du chlore au moyen de la lumière Drummond dans un tube de 4^{m},68 de long. Dans la région la moins réfrangible et jusqu'à la place occupée par la raie D le spectre est continu ; on observe au delà des raies ne présentant aucune analogie avec les raies fixes presque équidistantes du brome et de l'iode. L'aspect et l'intensité varient avec la région du spectre ; le violet est presque complètement absorbé.

M. Croullebois [2] a déterminé les indices de réfraction et la dispersion du chlore. Pour les trois raies C, E, G, les nombres sont :

C	1,000699
E	1,000792
G	1,000840

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le chlore se combine directement avec tous les métalloïdes sauf l'oxygène, l'azote et le carbone. Il se combine directement avec tous les métaux.

Action du chlore sur l'hydrogène. — La lumière, la chaleur, l'étincelle électrique, déterminent la combinaison du chlore et de l'hydrogène.

Lumière. — Gay-Lussac et Thénard [3] ont montré que sous l'action de la lumière l'hydrogène et le chlore se combinent à volumes égaux et que le volume d'acide chlorhydrique formé est égal à la somme des volumes des composants.

A la lumière solaire directe la réaction est instantanée ; elle est accompagnée d'une violente explosion, le flacon vole en éclats. L'expérience se fait en remplissant, à l'obscurité, un grand flacon du mélange à volumes égaux des deux gaz ; si l'on vient à projeter brusquement sur ce flacon la lumière solaire, la combinaison a lieu aussitôt.

L'action est tout aussi prompte sous l'action de la lumière électrique, de la flamme du magnésium, ou de la flamme bleuâtre que fournit la vapeur de sulfure de carbone mélangée au bioxyde d'azote.

1. Gernez, *Comptes rendus*, LXXIV, 1872, 660
2. M. Croullebois, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, XX, 177-185.
3. Gay-Lussac et Thénard, *Recherches physico-chimiques*, II, 129-189.

La combinaison se produit lentement à la lumière diffuse ; elle n'a plus lieu dans l'obscurité.

Bunsen et Roscoé ont étudié l'action de la lumière sur le mélange de chlore et d'hydrogène [1].

Ils mesuraient, de minute en minute, la formation de l'acide chlorhydrique sous l'influence de diverses sources lumineuses par l'absorption de ce gaz au moyen d'une petite quantité d'eau préalablement saturée des deux gaz réagissants [2]. Comme ils avaient remarqué que la présence des gaz étrangers ou un léger excès d'un des composants retardait la combinaison, ils avaient pris soin d'opérer sur un mélange des deux gaz provenant de l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, mélange d'une telle sensibilité, qu'il détone à la lumière du crépuscule.

L'action de la lumière, d'abord lente, s'accélère, puis atteint un maximum et reste constante (maximum d'induction photochimique).

L'influence retardatrice des gaz étrangers est particulière à chacun d'eux. Ainsi il suffit de 0,003 d'hydrogène pour réduire le maximum d'induction dans le rapport de 100 à 37,5 ; de 100 à 9,7 pour 0,005 d'oxygène, de 100 à 2,7 pour 0,013 de ce même gaz, tandis que 0,01 de chlore ne réduit que de 100 à 60,2, 0,075 de 100 à 50,5 et 0,1 de 100 à 41,2.

Quant à l'action photochimique des diverses parties du spectre solaire, elle présente plusieurs maxima ; le plus grand entre les raies G et H ; le plus petit au voisinage de la raie I.

MM. Favre et Silbermann [3] s'étaient déjà servis du mélange de chlore et d'hydrogène pour comparer l'énergie chimique des rayons de diverses couleurs. Cinquante petites éprouvettes placées côte à côte dans une cuve remplie d'eau salée et appliquées contre la paroi en verre renfermaient le mélange. On les exposait simultanément à la lumière du spectre : l'action de chaque couleur était mesurée par l'ascension du liquide dans l'éprouvette correspondante et pouvait être représentée par une courbe dont les ordonnées étaient proportionnelles à la hauteur atteinte par le liquide dans chaque éprouvette. La courbe possède un maximum dont la position varie avec l'heure et l'éclat du ciel.

Draper avait cru reconnaître que le chlore, par une exposition préalable à la lumière solaire directe a acquis la propriété de se combiner avec l'hydrogène dans l'obscurité complète. A cet état particulier du chlore, il avait donné le nom de *chlore insolé*. Favre et Silbermann trouvaient en effet que le chlore insolé, en agissant sur la potasse en solution concentrée, dégageait plus de chaleur que le chlore ordinaire ; dans le premier cas 1 gramme de chlore dégageait $478^{cal},85$, dans le second 439,70.

Le chlore insolé de Draper était du chlore humide qui, sous l'action de la lumière, avait formé de l'acide hyperchloreux. C'est ce qu'ont constaté MM. Frémy et Becquerel en opérant avec du chlore bien sec. Les mesures thermiques de M. Berthelot ne laissent d'ailleurs aucun doute à cet égard.

1. *Poggendorff, Annalen*, C, 43-481 ; CI, 235 ; CVIII, 193.
2. Voir la description de l'appareil dans l'*Exposé de quelques propriétés générales des corps*, de M. A. Ditte, p. 292 (*Encyclopédie chimique*).
3. Favre et Silbermann, *Actions chimiques produites par la lumière. Ann. de chimie et de physique* (3), XXXVII, 500.

Chaleur. — A l'approche d'une flamme la combinaison des deux gaz, chlore et hydrogène, à volumes égaux, a lieu avec dégagement de chaleur et de lumière, mais sans explosion comparable à celle qui se produit sous l'action de la lumière. Il y a lieu de remarquer cette différence d'action de la chaleur et de la lumière. La chaleur détermine la réaction uniquement dans les couches voisines du corps incandescent, et la chaleur dégagée par la combinaison des deux gaz détermine à son tour la réaction de proche en proche.

Il n'en est plus de même lorsqu'on fait tomber la lumière solaire sur le mélange; la combinaison est déterminée simultanément en tous les points d'une large surface illuminée.

Gay-Lussac et Thénard[1] avaient constaté que l'introduction dans le mélange d'une brique chauffée à 125°-150° détermine la combinaison. Ils en concluaient que la lumière agit comme une chaleur de 125°.

Gautier[2] a vu la formation de l'acide chlorhydrique se produire quand on porte le mélange de Cl et de H à 190°.

ACTION DU CHLORE SUR LES MÉTALLOIDES AUTRES QUE L'HYDROGÈNE.

Sauf l'oxygène, l'azote et le carbone, tous les métalloïdes se combinent avec le chlore, avec dégagement de chaleur. Pour la plupart d'entre eux, la réaction a lieu sans qu'il soit nécessaire de la déterminer par une élévation préalable de température.

Ainsi, le phosphore s'enflamme dans une atmosphère de chlore, en donnant, soit le trichlorure liquide $PhCl^5$, si la vapeur de phosphore est en excès; soit le pentachlorure solide ou perchlorure $PhCl^5$ si le chlore est en excès. Ce dernier se forme lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans le trichlorure.

L'arsenic brûle également dans le chlore. On fait généralement l'expérience dans les cours, en versant de l'arsenic en poudre dans un flacon rempli de chlore; c'est un trichlorure $AsCl^3$ qui prend naissance et donne, au contact de l'air humide, d'abondantes fumées blanches.

Lorsqu'on fait arriver du chlore au fond d'une éprouvette renfermant du soufre, il se forme un chlorure liquide, le sous-chlorure S^2Cl, avec élévation de température. Le chlore en excès se dissout dans le liquide précédent et donne un liquide rouge, de composition variable suivant la température à laquelle la saturation a été effectuée; à — 22° le liquide a comme composition SCl^2; à + 10° ce serait le protochlorure SCl. Mais M. Isambert[3] en mesurant les tensions de dissociation de ces liquides, a constaté que la tension du chlore dégagé varie constamment avec la quantité de chlore que contient la matière, et l'on doit dès lors regarder cette substance comme du chlorure S^2Cl qui dissout du chlore.

Cependant H. Rose a obtenu le chlorure SCl^2 en combinaison avec le bichlorure d'étain et le perchlorure d'antimoine.

1. Gay-Lussac et Thénard, *Recherches physico-chimiques*, II, p. 195.
2. Gautier, *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1869, 71.
3. Isambert, *Comptes rendus*, LXXXVI, p. 664, *Étude du chlorure de soufre*.

Avec le sélénium et le tellure, il existe deux chlorures :

Se^2Cl	$SeCl^2$
$TeCl$	$TeCl^2$

Un courant de chlore passant sur du bore amorphe légèrement chauffé donne, comme l'a montré H. Deville, du chlorure de bore $BoCl^3$. On obtient également le bichlorure de silicium Si^2Cl^4 par l'action du chlore sur le silicium cristallisé et porté au rouge. Enfin le chlore se combine directement avec l'iode pour former un protochlorure ICl et un trichlorure ICl^3.

Il est important que le chlore réagissant sur les métalloïdes soit absolument sec; l'eau décompose en effet tous les chlorures des métalloïdes avec formation d'acide chlorhydrique et d'un acide.

Toutes les combinaisons que nous venons de passer en revue s'effectuent avec dégagement de chaleur. Le tableau suivant renferme les principales données thermiques[1].

		cal.
Ph (solide)	$+ Cl^5 = PhCl^5$ liquide	+ 75,8
Ph id.	$+ Cl^5 = PhCl^5$ solide	+ 107,8
As (solide)	$+ Cl^3 = AsCl^3$ liquide	+ 69,4
I (solide)	$+ Cl = ICl$ solide	+ 6,7
I (solide)	$+ Cl^3 = ICl^3$ solide	+ 16,5
Bo (amorphe)	$+ Cl^3 = BoCl^3$ liquide	+ 108,5
Si^2 (amorphe)	$+ Cl^4 = Si^2Cl^4$ liquide	+ 157,6
Si^2 (cristallisé)	$+ Cl^4 = Si^2Cl^4$ liquide	+ 149,5

Composés indirects. — Les composés du chlore avec l'oxygène, et l'azote ne peuvent être obtenus par l'union directe des éléments; leur décomposition est accompagnée d'un dégagement de chaleur; ils seraient donc formés à partir des éléments avec une absorption de chaleur égale. Ce sont des composés explosifs. La formation du chlorure d'azote, des oxydes du chlore sera toujours accompagnée d'une réaction exothermique, telle que la réaction finale soit elle-même exothermique. Ainsi, par exemple, la formation du chlorure d'azote par l'action du chlore sur le chlorhydrate d'ammoniaque est accompagnée de la formation de 4 équivalents d'acide chlorhydrique.

Le dédoublement de $AzCl^3$ en $Az + Cl^3$ dégage d'après MM. Deville et Hautefeuille $+ 38^{cal},1$. Or la réaction

$$6\ Cl + 4\ AzH^4Cl = AzCl^3 + 4\ HCl$$

est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

De même la formation de l'acide hypochloreux anhydre par l'action du chlore sec sur l'oxyde de mercure est corrélative de la formation du chlorure de mercure (réaction exothermique) :

$$HgO + 2\ Cl = HgCl + ClO \qquad + 8^{cal},5$$

nombre qui représente la somme algébrique des chaleurs de formation de l'acide

1. Berthelot, *Mécanique chimique*, II, 491-492-497.

hypochloreux (— $7^{cal},6$) et de l'excès de la chaleur de formation de chlorure de mercure HgCl sur celle de l'oxyde HgO (+ 15,9). Ces réactions rentrent dans la catégorie de celles que l'on attribuait autrefois à l'état naissant.

Quelques composés des métalloïdes se comportent vis-à-vis du chlore comme des corps simples et s'y combinent directement : l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux.

Un mélange à volumes égaux de chlore et d'*acide sulfureux* sous l'action des rayons solaires donne un liquide, l'acide chlorosulfurique $S^2O^4Cl^2$ (Regnault). Il y a condensation de moitié.

La réaction s'effectue aisément quand on fait arriver les deux gaz dans de l'acide acétique cristallisable (Melsens).

La combinaison du chlore avec l'*oxyde de carbone* s'effectue également à volumes égaux avec condensation de moitié sous l'influence de la lumière solaire directe, plus lentement à la lumière diffuse ; il se forme de l'acide *chloroxycarbonique* COCl. C'est le *gaz phosgène* de Davy[1].

La combinaison du *cyanogène* et du chlore n'a pas lieu directement. Il existe néanmoins deux chlorures ; le premier CyCl s'obtient aisément par l'action de l'hydrate de chlore sur le cyanure de mercure ; le second Cy^3Cl^3 par l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique.

Le chlore et le carbone ne s'unissent pas non plus directement. Nous verrons les *chlorures de carbone* résulter de la substitution totale du chlore à l'hydrogène dans les carbures d'hydrogène (voir plus loin *Action du chlore sur les carbures d'hydrogène*).

ACTION SUR LES MÉTAUX.

La combinaison du chlore avec les métaux est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Les nombres suivants, calculés d'après les expériences de Thomsen, sont empruntés aux *Essais de mécanique chimique* de M. Berthelot, I, p. 578. Le chlorure formé est supposé solide.

Chlorure de potassium. . .	K + Cl	+ 105,0
» sodium. . . .	Na + Cl	+ 97,3
» calcium. . . .	Ca + Cl	+ 85,1
» strontium. . .	Sr + Cl	+ 92,3
» magnésium . .	Mg + Cl	+ 75,5
» aluminium . .	$Al^2 + Cl^3$	+ 53,6 × 3
» magannèse . .	Mn + Cl	+ 56
» fer (proto-) . .	Fe + Cl	+ 41
» fer (sesqui-). .	$Fe^2 + Cl^3$	+ 32 × 3
» zinc	Zn + Cl	+ 48,6
» cadmium . . .	Cd + Cl	+ 46,6
» plomb	Pb + Cl	+ 42,6
» nickel	Ni + Cl	+ 37,3
» cobalt	Co + Cl	+ 38,2

[1] J. et H. Davy, *Annales de chimie et de physique*, LXXXVII, 1813.

Chlorure d'étain (proto-) . . .	$Sn + Cl$	+ 40.2
» d'étain (bi-)	$Sn + Cl^2$	+ 64,6 (liquide)
» d'or (sous-)	$Au^2 + Cl$	+ 5,8
» d'or (sesqui-) . . .	$Au^2 + Cl^3$	+ 22,8
» de cuivre (sous-) . .	$Cu^2 + Cl$	+ 33,1
» de cuivre (proto-). .	$Cu + Cl$	+ 25,8
» de mercure (sous-) .	$Hg^2 + Cl$	+ 40,9
» de mercure (proto-).	$Hg + Cl$	+ 31,4
» d'argent.	$Ag + Cl$	+ 29,2

La combinaison s'effectue en effet directement pour un certain nombre de métaux sans qu'il soit nécessaire de déterminer la réaction par une élévation préalable de température. Il suffit, par exemple, de verser de l'*antimoine* en poudre dans un flacon rempli de chlore pour voir la combinaison s'effectuer avec dégagement de chaleur et de lumière, comme avec l'*arsenic*.

Le *potassium* s'enflamme dès qu'on l'introduit dans une atmosphère de chlore.

Suivant Wanklyn, le *sodium* n'est pas altéré par le chlore *sec*, même si on chauffe légèrement.

L'action du chlore sur les métaux est principalement utilisée pour la préparation des chlorures très volatils.

Le *fer* chauffé dans un courant de chlore brûle et donne des paillettes d'un noir violacé qui constituent le sesquichlorure Fe^2Cl^3.

L'*étain* donne, dans les mêmes conditions, le bichlorure anhydre $SnCl^2$ (liqueur fumante de Libavius) : l'*antimoine*, le pentachlorure $SbCl^5$, liquide jaune ; avec le *bismuth* on prépare ainsi le trichlorure $BiCl^3$.

On montre généralement dans les cours la combinaison du *cuivre* avec le chlore en chauffant une spirale de ce métal et l'introduisant dans un flacon de chlore ; le cuivre brûle comme le fer dans l'oxygène.

Le *mercure* absorbe le chlore à froid. Il se forme le protochlorure (Hg^2Cl) ou le bichlorure ($HgCl$) suivant que le mercure ou le chlore prédomine. Cette absorption du chlore à froid par le mercure est utilisée pour purifier les chlorures de silicium, de titane, etc., souillés d'un excès de chlore pendant leur préparation.

Les chlorures d'or et de platine sont décomposés par la chaleur ; l'action du chlore sur les métaux doit donc être ménagée.

En faisant agir le chlore sur la mousse de platine à 250°, on obtient le protochlorure PtCl, qui se décompose à une température plus élevée.

Cependant si, sur du platine chauffé dans un tube de porcelaine à 1400°, au milieu d'une atmosphère de gaz inerte[1], on fait arriver quelques bulles de chlore, on constate qu'il se dépose, dans les parties du tube qui sont à une température moins élevée, de très petits cristaux de platine. C'est une volatilisation apparente : elle résulte de la décomposition par abaissement de température du protochlorure de platine formé à une température très élevée. Ce protochlorure de platine a pu en effet être isolé. Le tube de porcelaine contenant le platine chauffé à 1400° est traversé

1. Troost et Hautefeuille, *Sur les corps composés susceptibles de se produire à une température très supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète. Comptes rendus*, LXXXIV, 946.

suivant son axe par un tube de verre mince, maintenu froid par un courant d'eau (c'est le tube chaud et froid de Deville) : le protochlorure de platine s'y dépose. Le protochlorure de platine est un exemple de corps capables de se produire à une température plus élevée que celle qui détermine leur décomposition complète.

Le chlore agissant sur l'or à 200° donne le sesquichlorure qui se volatilise en longues aiguilles[1]; à une température plus élevée, le sesquichlorure se détruit et donne le sous-chlorure Au^2Cl.

L'eau de chlore dissout l'or et le platine.

ACTION SUR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Le chlore est plus soluble dans l'acide chlorhydrique dissous que dans l'eau pure; dans les mêmes circonstances la solubilité peut être *triple* de la solubilité normale du chlore dans l'eau.

1 litre d'une solution aqueuse saturée de gaz chlorhydrique (58 pour 100) a dissous $7^{gr},5$ de chlore.

1 litre d'une solution renfermant $\frac{1}{5}$ environ de HCl a dissous jusqu'à 11 gr. de chlore[2]. La liqueur était fortement colorée en jaune orangé et rappelait la solution d'acide chloreux.

1 litre d'une solution renfermant seulement 3 pour 100 de HCl a dissous $6^{gr},5$ de gaz, nombre qui se rapproche de celui que fournit l'eau.

La chaleur dégagée par la dissolution du chlore dans l'acide chlorhydrique dissous est aussi plus forte que pour l'eau. Avec une liqueur de composition $HCl + 9,1HO$, M. Berthelot a obtenu par la dissolution de 35,5 de chlore $+ 4^c,7$ c'est-à-dire le *triple* environ de la chaleur dégagée par le même poids de chlore en présence de l'eau. Il n'y a pas de dégagement d'oxygène et il est difficile d'admettre la formation d'oxacide, au sein d'une solution aussi concentrée d'acide chlorhydrique.

On peut admettre la formation d'un trichlorure d'hydrogène.

La réaction $HCl + Cl^2$ gaz. $= HCl^3$ dissous dégagerait $+ 9^{cal},4$ quantité de chaleur très voisine de celles qui accompagnent la formation de ICl^3 solide, de KI^3, et de KBr^3 dissous.

Nous verrons de même le brome et l'iode plus solubles dans la solution de leurs hydracides que dans l'eau pure.

ACTION DU CHLORE SUR L'EAU.

1° *Combinaison. Hydrate de chlore.* — Lorsqu'on fait arriver du chlore dans de l'eau refroidie aux environs de 0° il ne tarde pas à se former des cristaux[3] d'apparence neigeuse, mal définis, et le liquide se prend en masse; il est nécessaire, pour

1. Debray, *Comptes rendus*, LXIX, 984.
2. Berthelot. *Comptes rendus*, XCI, 194.
3. Faraday, *Quaterly Journal of Science*, XV, 71 *Annales de chimie et de physique*, XXIII, 323.

empêcher l'obstruction du tube, d'employer un large tube de dégagement. Ces cristaux se forment fréquemment dans les flacons laveurs des appareils à chlore, en hiver : on doit alors, pour empêcher le dégagement d'être interrompu, envelopper le flacon d'eau tiède.

Suivant Faraday ces cristaux auraient pour formule Cl + 10HO.

	Trouvé	Calculé
Cl	27,7	28,23
10HO	72,3	71,77
	100,0	100,00

Ces cristaux se détruisent lorsque la température s'élève au-dessus de 8°, en vase libre. Ils peuvent se conserver en vases clos et fournir des cristaux mieux définis (octaèdres rhombiques). C'est à l'aide de ces cristaux que Faraday a liquéfié le chlore (voir plus haut).

Lorsqu'on examine un tube de Faraday, on voit souvent l'hydrate persister en été. La destruction du corps n'est donc pas complète au-dessus de 9° : une partie seule s'est décomposée, une autre s'est dissoute et la troisième reste intacte.

M. Isambert (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 481) a pu étudier les tensions émises par l'hydrate de chlore et constater qu'elles sont fixes pour chaque température et indépendantes des dimensions des appareils.

La détermination des tensions dans ce cas particulier d'un gaz attaquant le mercure présentait des difficultés spéciales ; le mercure du manomètre est suffisamment préservé de l'attaque par une petite couche d'acide sulfurique. Avant d'effectuer une mesure, il est nécessaire d'agiter le liquide un grand nombre de fois pour arriver à une pression qui ne varie plus par une nouvelle agitation.

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
0°	250mm	8°,8	722mm
5°,6	400	9°,5	795
5°	481	10°,1	852
5°,7	550	11°	950
6°,6	571	11°,5	1045
7°,6	644	12°,9	1245
8°	671	14°,5	1400

La courbe des tensions se rapproche de la courbe des tensions du chlorure d'argent ammoniacal.

Jamais, dans les expériences précédentes, l'hydrate de chlore n'a été décomposé ni dissous complètement. On remarquera que vers 9° la tension de dissociation est voisine de la pression atmosphérique ; le corps se détruit donc peu à peu quand il est abandonné à cette température à l'air libre, mais il peut se conserver en vase clos et se former même à des températures supérieures. Un courant d'air passant dans une solution de chlore au-dessous de 9° suffit pour en extraire peu à peu le chlore, par destruction du composé.

Quelques chimistes se sont demandé si ce corps avait bien réellement la composition $Cl + 10HO$. La formule $ClO, HO + HCl + 9H^2O^2$ a été proposée par Schönbein et Gmelin. Göpner[1], en agitant la substance avec du mercure, a obtenu de l'oxychlorure de mercure, ou plutôt le produit de sa transformation par l'acide chlorhydrique, le protochlorure HgCl, tandis que l'hydrate de chlore aurait dû donner le sous-chlorure Hg^2Cl. L'eau et le chlore réagiraient, suivant ce chimiste, comme les alcalis étendus :

$$2Cl + 2HO = HCl + ClO,HO$$
$$2Cl + 2(KO, HO) = KCl + KO,ClO + 2HO.$$

H. Schiff[2] a d'ailleurs fait remarquer qu'il était difficile d'admettre la coexistence des deux acides chlorhydrique et hypochloreux en solution concentrée.

L'étude de la dissociation faite par M. Isambert ne s'accorderait pas d'ailleurs avec cette constitution.

2° *Décomposition.* — Le chlore décompose l'eau sous l'action de la *chaleur* avec mise en liberté d'oxygène et formation d'acide chlorhydrique ; mais la réaction est incomplète ; la réaction inverse peut en effet être réalisée.

Dès la température ordinaire, à l'abri de la lumière solaire, le chlore décompose déjà l'eau avec formation d'oxacides du chlore.

Si on chauffe le chlore et l'eau en tubes scellés, à 100° on constate la mise en liberté d'une petite quantité d'oxygène ; à 550° la décomposition est plus prononcée ; les rapports suivants donnent une idée de la réaction

$$4\,Cl + 12\,HO = HCl + O + 3\,Cl + 11HO. \quad \text{(Berthelot[3].)}$$

Le chlore mélangé à la vapeur d'eau, et dirigé à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, détermine une décomposition plus complète (Gay-Lussac et Thénard). On recueille l'oxygène sur la cuve à eau tandis que l'acide chlorhydrique s'y dissout.

Inversement l'oxygène et l'acide chlorhydrique dirigés à travers un tube de porcelaine porté au rouge fournissent du chlore libre et de la vapeur d'eau ; mais la réaction est encore incomplète. A 500° le chlore et la vapeur ne réagissent pas.

A la lumière, l'eau de chlore se décolore. Il se forme de l'acide chlorhydrique ; au soleil, il se dégage de l'oxygène (Berthollet). A la lumière diffuse, les acides hypochloreux (Millon) et perchlorique (Barreswill) prennent naissance.

Aussi l'eau de chlore doit-elle être conservée à l'abri de la lumière, dans des flacons en verre noir.

La théorie thermique montre qu'entre le chlore, l'eau et l'acide chlorhydrique, il doit se produire des équilibres[4].

Les nombres

$$H + Cl = HCl \text{ gaz} + 22^{cal},0 \quad HCl \text{ dissous} + 39^{cal},3$$
$$H + O = HO \text{ gaz} + 29^{cal},5 \quad HO \text{ liq.} \quad + 34,\ 5$$

indiquent en effet que l'oxygène doit décomposer l'acide chlorhydrique gazeux. Si la

1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1875, 287.
2. *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1875, 419.
3. Berthelot, *Annales de chimie et de physique* (5), V, 323.
4. Berthelot, *Mécanique chimique*, II, 500.

réaction est incomplète au rouge, cela tient à ce que la vapeur d'eau est dissociable et à ce que la réaction inverse peut se produire dans les parties relativement froides du tube.

A froid, et dans toutes les circonstances où on peut admettre l'existence d'hydrates chlorhydriques, c'est la formation de ces hydrates qui, dégageant plus de chaleur que la formation de l'eau, détermine le sens de la réaction. Il y aura donc décomposition de l'eau par le chlore, mais décomposition encore incomplète par suite de la dissociation même de ces hydrates.

A basse température et sous l'action de la lumière, il y a, en même temps que des hydrates chlorhydriques, formation d'oxacides du chlore. Ces derniers sont formés avec absorption de chaleur à partir du Cl et de l'oxygène. Malgré cela, avec ClO par exemple, la réaction serait encore accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Eau oxygénée. — La décomposition de l'eau oxygénée par le chlore s'effectue plus facilement que celle de l'eau (Brodie et Schöne). Il est facile de s'en rendre compte si l'on remarque que l'eau oxygénée est formée avec absorption de chaleur à partir de l'eau et de l'oxygène libre; la décomposition de l'eau oxygénée avec formation d'acide chlorhydrique dissous dégage $+ 15^{cal},6$ au lieu de $4^{cal},8$ avec l'eau (Berthelot[1]).

RÉACTIONS OXYDANTES PRODUITES PAR LE CHLORE EN PRÉSENCE DE L'EAU.

En présence de l'eau, le chlore agit comme un oxydant. L'eau de chlore est fréquemment employée à cet effet.

La décomposition de l'eau par le chlore avec formation d'hydrates chlorhydriques devient plus facile en présence d'un corps susceptible d'oxydation. A la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique hydraté vient en effet s'ajouter la chaleur dégagée par l'oxydation.

Les faits de ce genre sont fort nombreux.

L'acide *sulfureux* est transformé en acide sulfurique :

$$S^2O^4 + 2H^2O^2 + 2Cl = S^2O^6,H^2O^2 + 2HCl.$$

L'acide *arsénieux* est transformé en acide *arsénique*. Cette réaction est utilisée dans la chlorométrie; un litre de chlore transforme en acide arsénique $4^{gr},440$ d'acide arsénieux.

La potasse forme dans les sels de protoxyde de fer un précipité vert de protoxyde de fer hydraté; ce précipité jaunit en se transformant en sesquioxyde hydraté, en présence du chlore :

$$2\,FeO + Cl + HO = Fe^2O^3 + HCl.$$

En même temps que l'acide chlorhydrique produit dissout une partie du sesquioxyde pour former du sesquichlorure :

$$Fe^2O^3 + 3\,HCl = Fe^2Cl^3 + 3\,HO,$$

1. Berthelot, *Sur la dissolution du chlore dans l'eau. Comptes rendus*, XCI, p. 191.

Les sels de protoxyde de fer sont transformés par le chlore, en sels de sesquioxyde.

ACTION DU CHLORE SUR LES OXYDES.

1° *Chlore sec.* — En général, le chlore gazeux décompose tous les oxydes métalliques salifiables avec dégagement d'oxygène, pourvu qu'on détermine la réaction par une élévation convenable de température.

Ainsi le chlore et la chaux, réagissant au rouge, donnent du chlorure de calcium et de l'oxygène (Gay-Lussac).

Il n'y aurait évidemment lieu d'examiner l'action du chlore sur les oxydes des métaux précieux décomposables par la chaleur seule que si on opérait à une température inférieure à celle de la décomposition de l'oxyde ; on se trouve, dans le cas contraire, ramené à étudier l'action du chlore sur le métal.

Si on compare les quantités de chaleur dégagées par la combinaison du chlore et de l'oxygène avec un même métal (voir la chaleur de formation des oxydes à l'article *Oxygène*, et plus haut (pages 471 et 472) le tableau des chaleurs de formation des chlorures), on remarque que la chalenr de formation des oxydes est en général inférieure à celle des chlorures. Cependant, c'est l'inverse qui a lieu pour les sesquioxydes d'aluminium (alumine), de chrome, le bioxyde d'étain, et d'une façon générale pour les oxydes des métaux qui, par l'ensemble de leurs réactions chimiques, se rapprochent des métalloïdes :

	cal.
$Al^2 + O^3 = Al^2O^3$	+ 195,8
$Al^2 + Cl^3 = Al^2Cl^3$	+ 160,9

Avec ces métaux, c'est la réaction inverse qui se produit ; l'oxygène déplace le chlore, soit en totalité, soit en partie, avec formation de composés intermédiaires (oxychlorures). C'est cette même réaction qui se produit avec les métalloïdes. Ici encore la réaction s'effectue dans le sens du dégagement de chaleur maximum. Ainsi, le chlorure d'*aluminium* chauffé au rouge sombre dans un petit ballon, dans une atmosphère d'oxygène sec, dégage du chlore (Berthelot, *Mécanique chimique*, II, p. 481-500).

La transformation en chlorures correspondants des oxydes d'aluminium et de chrome, de la silice, de l'acide borique, ne peut être obtenue qu'en faisant agir le chlore sur un mélange de charbon et de ces composés oxygénés. Il y a simultanément formation d'oxyde de carbone et le sens thermique de la réaction change par cela même.

2° *Le chlore réagit en présence de l'eau.* — Lorsque le chlore agit sur un oxyde en présence de l'eau, il peut y avoir : 1° suroxydation du composé métallique ; 2° oxydation du chlore.

Les phénomènes d'oxydation ont été examinés ci-dessus (*Réactions oxydantes produites par le chlore en présence de l'eau*).

Mais il peut se faire que le chlore soit lui-même oxydé, qu'il y ait formation de composés du chlore. Ainsi, en présence de l'eau, le chlore décompose l'oxyde rouge de mercure, avec formation d'acide hypochloreux dissous : si le chlore est en excès,

il se forme du protochlorure de mercure HgCl ; si l'oxyde est en excès, et c'est le cas habituel, c'est un oxychlorure, par exemple HgO, HgCl, qui prend naissance :

$$2\,HgO + 2\,Cl = HgO, HgCl + ClO.$$

Cette réaction a conduit Balard à la découverte de l'acide hypochloreux. Comme il a été dit plus haut, la formation de l'acide hypochloreux est endothermique, mais la formation, soit du chlorure, soit de l'oxychlorure de mercure, est accompagnée d'un dégagement de chaleur tel que la réaction finale est exothermique.

Pelouze a remarqué que l'oxyde jaune de mercure, préparé par voie humide et desséché aux environs de 300°, est attaqué à froid par le chlore sec et il a fait connaître, en s'appuyant sur cette réaction, le procédé de préparation de l acide hypochloreux anhydre que l'on emploie actuellement.

Un courant de chlore agissant sur une solution alcaline étendue et froide donne un hypochlorite et un chlorure :

$$2\,(KO, HO) + 2\,Cl = KCl + KO, ClO + 2\,HO$$
$$2\,(NaO, HO) + 2\,Cl = NaCl + NaO, ClO + 2\,HO.$$

Avec la chaux hydratée on a un corps solide improprement appelé chlorure de chaux et auquel on assigne, sans preuve bien déterminée, la formule CaO, ClO + CaCl.

$$2\,CaO + 2\,Cl = CaO, ClO + CaCl.$$

Si la solution alcaline est concentrée ou s'échauffe, la réaction est différente ; c'est du chlorate de potasse qui se produit :

$$6\,(KO, HO) + 6\,Cl = KO, ClO^5 + 5\,KCl + 6\,HO.$$

ACTION SUR L'ACIDE SULFHYDRIQUE ET LES SULFURES.

Le chlore décompose l'hydrogène sulfureux gazeux et sec. Si les deux gaz sont mélangés à volumes égaux, il y a mise en liberté de soufre. Si le chlore est en excès et les gaz secs il se formera du chlorure de soufre ; en présence de l'eau, il pourra se former de l'acide sulfurique par oxydation du soufre.

La chaleur de formation de l'acide chlorhydrique gazeux est supérieure en effet à celle de l'hydrogène sulfureux :

$$H + Cl = HCl \text{ gaz} \quad + 22^{cal},0$$
$$H + S \text{ gaz} = HS \text{ gaz} \quad + 5,6$$

Quant à l'action du chlore sur les sulfures, il est facile de prévoir que, à une température généralement peu élevée, il y aura formation d'un chlorure et de chlorure de soufre. Les sulfures de plomb, de cuivre, de manganèse, sont attaqués lentement et incomplètement quand on les chauffe dans un courant de chlore. Avec le sulfure de fer, il se sublime du perchlorure de fer et il distille du chlorure de soufre. Mais il peut en outre, avec quelques sulfures, se former une combinaison cristalline de chlorure de soufre et de chlorure métallique. Ainsi avec les sulfures d'étain SnS^2, le sulfure de titane, il se forme les composés :

$$SnCl^2 + S^2Cl^4$$
$$TiCl^2 + S^2Cl^4$$

Il y a lieu de remarquer ici la formation d'un bichlorure de soufre, correspondant aux bichlorures de sélénium et de tellure [1].

Les produits de la réaction en présence de l'eau seront très divers suivant la nature du sulfure.

Il se précipitera du soufre si on fait passer un courant de chlore dans une solution de chlorure de baryum :

$$BaS + Cl = BaCl + S$$

Mais en même temps il y aura oxydation partielle du soufre et formation d'acide sulfurique et, par conséquent, de sulfate de baryte.

Avec les sulfures insolubles, en présence d'une solution alcaline, employée en excès, il se formera un chlorure, un sulfate, et l'oxyde métallique sera précipité.

ACTION SUR L'AMMONIAQUE.

La réaction $Az + H^3$ dégage $+ 12^{cal},2$ (Berthelot).

La réaction $Az + H^3 +$ eau $= AzH^3$ étendue $+ 21^c,0$.

Le chlore décompose l'ammoniaque à l'état gazeux ou en dissolution ; il se dégage de l'azote et il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$4\,(AzH^3) + 3Cl = Az + 3\,(AzH^4Cl).$$

Si le chlore était en excès, il donnerait du chlorure d'azote en réagissant sur le chlorhydrate d'ammoniaque formé tout d'abord :

$$6Cl + AzH^4Cl = AzCl^3 + 4HCl.$$

Si on fait arriver, par un tube effilé, un courant d'ammoniaque dans un flacon rempli de chlore, la réaction se produit avec dégagement de chaleur et de lumière ; des fumées blanches indiquent la formation du chlorhydrate d'ammoniaque. De même, si on fait arriver quelques bulles de chlore dans une éprouvette renfermant du gaz ammoniac, chaque bulle détermine une explosion.

Si on fait passer un courant de chlore dans un flacon contenant une solution ammoniacale, on obtient un dégagement d'azote. Cette réaction a été utilisée quelquefois pour préparer l'azote.

Mais il faut éviter l'action du chlore sur le chlorhydrate d'ammoniaque sous peine de voir se former du chlorure d'azote

On fait souvent l'expérience dans les cours d'une façon plus simple : dans un tube rempli aux $\frac{9}{10}$ environ d'eau saturée de chlore, on verse une solution ammoniacale, et on retourne le tube après l'avoir bouché avec le doigt. La solution ammoniacale plus légère s'élève et au contact des liquides se forment des bulles de gaz azote qui se réunissent au sommet du tube.

La réaction est plus complexe [2] lorsque le chlore agit sur une solution ammoniacale étendue. Le volume d'azote mis en liberté n'est pas équivalent au volume de chlore

1. H. Rose, *Annales de chimie et de physique*, LXX, 278.
2. Berthelot, *Comptes rendus*, LXXXIX, p. 880.

employé. En faisant passer un volume connu de chlore au travers de l'ammoniaque étendue et recueillant l'azote, sans épuiser l'action du chlore afin d'éviter la production de chlorure d'azote, M. Berthelot a constaté que :

140^{cc} Cl mettaient en liberté	20^{cc},5 Az	au lieu de	46,7
245	—	52	—	81

La liqueur renferme de l'hypochlorite d'ammoniaque, composé signalé autrefois par Balard et Soubeiran (action du carbonate d'ammoniaque sur le chlorure de chaux); elle dégage continuellement de l'azote. Il suffit de l'agiter avec une baguette, de la transvaser, pour qu'on voie se former de nombreuses petites bulles de gaz. La liqueur est en équilibre instable, elle se comporte comme les solutions gazeuses sursaturées.

L'addition d'un excès d'acide chlorhydrique détermine un dégagement abondant d'azote, sans que la décomposition soit encore complète, soit que les liqueurs soient trop étendues pour qu'il y ait décomposition totale de l'hypochlorite, soit qu'il y ait formation d'autres composés oxygénés du chlore plus stables.

ACTION DU CHLORE SUR L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ ET SUR L'HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.

La réaction est très vive, comme l'on pouvait s'y attendre, entre le chlore et le phosphure d'hydrogène gazeux. Chaque bulle de chlore arrivant au contact de ce dernier produit une réaction vive; il se forme de l'acide chlorhydrique, du chlorure de phosphore et du phosphore libre. Il ne faudrait pas faire arriver le phosphure d'hydrogène dans le chlore même bulle à bulle; la réaction pourrait être accompagnée d'une explosion.

On peut obtenir la combinaison au sein de l'eau en disposant l'expérience de la façon suivante :

Dans l'eau contenue dans un grand flacon, on fait plonger un tube de dégagement pour le chlore : l'extrémité de ce tube se recourbe au-dessous de l'ouverture d'un tube droit par lequel arrive l'hydrogène phosphoré. Les deux gaz brûlent au fur et à mesure de leur arrivée à l'extrémité des tubes, et cela sans danger, si les vitesses de dégagement des deux gaz sont bien réglées.

L'hydrogène arsenié est également détruit par le chlore avec dépôt d'arsenic ou formation de chlorure suivant les proportions des gaz réagissants.

ACTION DU CHLORE SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE.

Suivant la nature du carbure et les circonstances dans lesquelles on opère, le chlore réagit de trois façons différentes. Il peut y avoir :

1° Combinaison avec le carbure;
2° Destruction du carbure;
5° Substitution du chlore à l'hydrogène.

Nous ne donnerons ici que quelques exemples de ces trois genres de réactions

L'étude détaillée de l'action du chlore sur les carbures d'hydrogène sera faite à propos de chacun d'eux.

1° *Combinaison.* — Tous les carbures d'hydrogène peuvent se combiner avec le chlore, sauf les homologues du gaz des marais ou Formène (Carbures saturés $C^{2n}H^{2n+2}$).

Ainsi volumes égaux de chlore et d'éthylène réagissent à la lumière diffuse pour donner l'éthylène bichloré ou liqueur des Hollandais :

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$

Les deux gaz secs ne réagissent pas l'un sur l'autre (Regnault), mais si on abandonne sur l'eau un mélange à volumes égaux des deux gaz, on voit peu à peu se condenser des gouttelettes huileuses de bichlorure d'éthylène. C'est ainsi qu'on fait généralement l'expérience dans les cours.

Le mélange des deux gaz chlore et acétylène ne réagit pas à l'obscurité. Mais, à la lumière diffuse, surtout si l'on opère en présence d'un excès d'un gaz étranger, l'acide carbonique par exemple, on obtient un chlorure liquide $C^4H^2Cl^2$.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans un flacon renfermant une petite quantité de benzine et exposé au soleil, on voit se déposer sur les parois du vase un beau corps cristallisé, l'hexachlorure de benzine $C^{12}H^6Cl^6$ (Mitscherlich). Les dérivés chlorés substitués de la benzine se comportent de même :

$$C^{12}H^5Cl.Cl^2, \quad C^{12}H^4Cl^2.Cl^2, \text{ etc.}$$

2° *Destruction du carbure.* — Il se forme de l'acide chlorhydrique et le carbone est mis en liberté. Cette réaction peut se produire sous l'action de la lumière solaire, sous l'action de la chaleur ou des étincelles électriques.

Le Formène C^2H^4 mêlé à un volume double de chlore ne réagit ni à l'obscurité ni à la lumière diffuse; mais à la lumière solaire, il y a inflammation du mélange. La réaction n'est pas immédiate, mais elle s'effectue au bout de quelques instants avec une violente explosion :

$$C^2H^4 + 4Cl = C^2 + 4HCl.$$

La réaction a lieu également sous l'action des étincelles électriques.

Si l'on approche une flamme de l'ouverture d'une longue éprouvette contenant le mélange (1^v de formène, 2^v de chlore) ce dernier prend feu, une flamme rouge descend lentement et un abondant dépôt de carbone se produit. Un papier bleu de tournesol indique la formation de l'acide chlorhydrique.

La réaction :

$$C^2H^4 + Cl^4 = C^2 + 4HCl$$

est accompagnée d'un dégagement de chaleur de + 66 calories, bien inférieure à la chaleur de formation de 4HCl, car la destruction du formène est accompagnée d'une absorption de chaleur — $18^{cal},5$.

L'action du chlore humide sur le formène est tout autre; sous l'influence de la lumière, il y a décomposition lente avec formation d'acide chlorhydrique et d'un composé oxygéné du carbone, acide carbonique et oxyde de carbone.

L'acétylène et le chlore, mélangés à volumes égaux, détonent également à la lumière diffuse :

$$C^4H^2 + Cl^2 = C^4 + 2HCl.$$

La réaction est plus facile à provoquer que la précédente; elle est accompagnée d'un plus grand dégagement de chaleur, supérieur même à la chaleur de formation d'une quantité équivalente d'acide chlorhydrique. La formation de l'acétylène à partir du carbone et de l'hydrogène est en effet endothermique et il faut ajouter à la chaleur de formation de 2HCl (+ 44), la chaleur dégagée par la décomposition de l'acétylène (+ 61) pour avoir la quantité de chaleur dégagée par la réaction précédente, soit $+105^{cal}$.

Un papier imprégné d'essence de térébenthine prend feu quand on le plonge dans un flacon de chlore.

3° *Substitution.* — L'hydrogène peut être remplacé par le chlore volume à volume, avec formation simultanée d'acide chlorhydrique.

Ainsi le formène et le chlore à la lumière diffuse donnent un premier dérivé chloré, l'éther méthylchlorhydrique :

$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl.$$

Il peut y avoir d'ailleurs substitution successive de chlore à l'hydrogène jusqu'à élimination complète de ce dernier et formation des composés :

$$C^2H^2Cl^2 \quad C^2HCl^3 \quad C^2Cl^4.$$

De même le composé saturé $C^4H^4Cl^2$ (liqueur des Hollandais) donne successivement les dérivés :

$$C^4H^3Cl.Cl^2 \quad C^4H^2Cl^2.Cl^2 \quad C^4HCl^3.Cl^2 \quad C^4Cl^4.Cl^2.$$

Les dérivés par substitution de l'éthylène ne peuvent s'obtenir par l'action directe du chlore, mais ils se produisent, comme l'a montré Regnault [1], par l'action de la potasse en solution alcoolique sur les composés précédents.

ACTION DU CHLORE SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES. — SUBSTITUTIONS.

Malgré qu'il n'y ait pas lieu d'étudier ici en détail les actions exercées par le chlore sur les matières organiques, il est indispensable, pour compléter l'étude des propriétés chimiques de ce métalloïde, de les examiner à un point de vue général et de les rapprocher des actions exercées par le chlore sur l'hydrogène et les composés hydrogénés. — Cette étude sera complétée ultérieurement.

Gay-Lussac avait montré que lorsque la cire jaune des abeilles est blanchie par le chlore, il y a élimination d'hydrogène que le chlore remplace volume à volume.

Généralisant des observations du même ordre faites par Faraday, Liebig et Wöhler, etc., et celles qu'il faisait lui-même sur l'essence de térébenthine, la liqueur

1. Regnault (1835), *Annales de chimie et de physique*, LVIII, 308.

des Hollandais, M. Dumas[1] posait les principes de la *Théorie des substitutions* (1835).

« Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, etc., pour chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome, d'iode ou un demi-atome d'oxygène. »

Les travaux de Laurent, Regnault, Malaguti étendirent le nombre des exemples de substitution et en 1839, M. Dumas[2] faisant agir le chlore sur l'acide acétique cristallisable sous l'action de la lumière solaire obtenait, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, un acide qui ne différait du premier qu'en ce que 3 équivalents d'hydrogène étaient remplacés par 3 équivalents de chlore : l'acide trichloracétique ($C^4HCl^3O^4$). L'acide trichloracétique était à l'acide acétique ce que le chloral est à l'aldéhyde.

« Et si, reprenant les choses de plus haut, dit M. Dumas, on donne à ces deux exemples si clairs et si concluants la force d'une généralité, on se trouve conduit à dire que, dans les composés organiques, il existe certains types dans lesquels on peut remplacer l'hydrogène par du chlore sans que le type soit altéré dans ses qualités essentielles, le composé hydrogéné et le composé chloré possédant les mêmes propriétés chimiques et présentant les mêmes réactions fondamentales. »

Si on en excepte en effet les alcools sur lesquels le chlore, agit d'une façon toute spéciale, l'action ménagée du chlore sur les matières organiques fournit de nombreux produits de substitution et le chlore est devenu un puissant agent de transformation en même temps que la théorie des substitutions reste une des plus fécondes de la chimie moderne.

Avec l'alcool, le chlore fournit tout d'abord un dérivé par déshydrogénation, l'aldéhyde, puis des dérivés chlorés par substitution de l'aldéhyde, entre autres le chloral.

Matières colorantes. — L'action du chlore sur les matières colorantes d'origine végétale présente surtout un grand intérêt pratique.

A peine Scheele venait-il d'isoler le chlore, qu'il constatait ses propriétés décolorantes (teinture de tournesol, matières colorantes des fleurs) et remarquait que cette décoloration est définitive.

Berthollet en 1789, frappé des propriétés oxydantes du chlore en présence de l'eau, proposa de substituer, pour le blanchiment des toiles de lin et de coton, à l'exposition au pré, l'immersion dans une solution de chlore. Il y a décoloration des tissus tant que la liqueur renferme du chlore libre ; mais ce gaz se transforme peu à peu en acide chlorhydrique et la toile doit être lavée, pour éviter son altération, à l'eau d'abord, puis avec une solution alcaline, ou mieux dans de l'eau de savon qui agit par son alcali pour rendre soluble une matière brune résineuse, résultant de l'oxydation des matières colorantes. De plus, le maniement de la solution de chlore est pénible, par suite des vapeurs dégagées, aussi les manufacturiers de Javel introduisirent-ils un grand perfectionnement dans la pratique du blanchiment, en recevant le chlore dans une solution alcaline (eau de Javel). Presque à la

1. Dumas, *Traité de chimie*, V, 99, 1835.
2. Dumas, *Annales de chimie et de physique*, LXXIII, 75. Premier mémoire sur les types chimiques.

même époque (1798) Tennant et Knok, en faisant passer le chlore sur la chaux éteinte, préparaient le chlorure de chaux (poudre de blanchiment) d'un usage si répandu aujourd'hui. Ce corps est d'un transport facile, il est aisé à manier et l'industrie, le préparant en grande masse pour utiliser les énormes quantités d'acide chlorhydrique que rend libres la préparation du sulfate de soude, peut le livrer au commerce abondamment et à bas prix.

Chaptal, en 1787, avait montré que le chlore blanchit les chiffons et en proposa l'application au blanchiment de la pâte à papier. Il fit voir que le gaz rétablit les estampes anciennes, blanchit les vieux livres et fait disparaître les taches d'encre. Lorsqu'on lave avec de l'eau de chloré des taches d'encre à base de fer, il reste, après lavage à l'eau, une trace de sesquioxyde de fer qu'on ne peut enlever qu'après lavage à l'acide chlorhydrique étendu, et assez difficilement si les taches sont anciennes. S'il reste du fer, on peut faire reparaître les caractères ou les taches en bleu en imbibant le papier de cyanure jaune de potassium. L'encre d'imprimerie et l'encre de Chine, dont l'élément colorant est du charbon très divisé, ne sont nullement altérées par le chlore.

En 1794, Descroizilles applique au dosage du chlore, dans ses solutions, la décoloration de l'indigo. Le procédé heureusement modifié par Gay-Lussac, sera exposé en détail à propos de l'étude des chlorures décolorants.

ÉTAT NATUREL.

Le chlore ne se rencontre pas à l'état de liberté dans la nature; mais il y est très répandu à l'état de combinaison avec les métaux. Le chlorure le plus abondant, le chlorure de sodium (sel marin, sel gemme), en renferme 60 pour 100; c'est de ce chlorure que l'on extrait tout le chlore pour les usages de l'industrie. Les chlorures de potassium et de magnésium existent également dans les eaux de la mer, mais en beaucoup plus faible proportion. On a découvert à Stassfurth, près de Magdebourg, dans la Thuringe, d'anciens dépôts de chlorure de potassium. Certaines eaux minérales renferment des petites quantités de chlorures de cœsium et de rubidium.

Le chlorure de cuivre hydraté CuCl, 3CuO, HO (atacamite); le chlorure d'argent, (kérargyre), le chlorure de plomb, se rencontrent également dans la nature.

Le chlore entre dans la composition de l'apatite $(3\,CaO, PhO^5)^3$, Ca Cl; de la pyromorphite $(3\,PbO, PhO^5)^3$, Pb Cl.

Enfin l'acide chlorhydrique se dégage des volcans, et quelques rivières qui prennent leurs sources dans les régions volcaniques renferment de l'acide chlorhydrique. Les eaux du Rio-Vinagre qui descend de la chaîne des Andes, contiennent, outre de l'acide sulfurique, 1gr,2 environ d'acide chlorhydrique par litre (Boussingault).

PRÉPARATION DU CHLORE.

Le chlore s'extrait toujours directement ou indirectement du sel marin.

Deux méthodes peuvent être employées :

1° L'acide chlorhydrique, provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, réagit sur le bioxyde de manganèse. C'est le procédé de Scheele.

2° On fait agir l'acide sulfurique sur un mélange de sel marin et de bioxyde de manganèse. C'est le procédé direct, indiqué par Berthollet.

Procédé de Scheele. — Ce procédé est celui que l'on emploie le plus généralement dans les laboratoires et dans l'industrie, à cause de l'abondance et du bas prix de l'acide chlorhydrique.

La préparation industrielle du chlore sera étudiée en détail dans la partie technologique de cette Encyclopédie ; nous devons nous borner à décrire la méthode de préparation usitée dans les laboratoires.

Le bioxyde de manganèse, en petits fragments (le bioxyde en poudre donnerait un dégagement trop rapide), est introduit dans un ballon de verre (fig. 133) ; on y

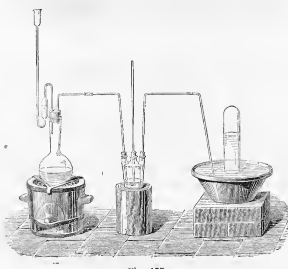


Fig. 133.

verse de l'acide chlorhydrique, de façon que le bioxyde soit complètement immergé. Le bouchon du ballon porte un tube en S et le tube de dégagement amènera le gaz dans un flacon laveur renfermant une petite quantité d'eau pour retenir l'acide chlorhydrique entraîné. S'il n'importe pas que le gaz soit sec, on peut le recueillir sur l'eau pourvu que le dégagement du gaz soit assez rapide, ou mieux sur une dissolution saturée à froid de sel marin, qui dissout moins de chlore que l'eau pure. Les flacons remplis de chlore, fermés par un bon bouchon de liège, peuvent être conservés quelque temps, renversés dans un grand verre rempli d'eau.

Si l'on veut du gaz sec, après l'avoir lavé comme ci-dessus, on le fait passer dans une ou deux éprouvettes renfermant du chlorure de calcium desséché et poreux (fig. 47). On ne peut recueillir le gaz sur le mercure, car il attaque ce dernier à froid. Mais on profite de ce qu'il est près de 2 fois et demie plus dense que l'air pour en remplir des flacons secs par déplacement. Le tube de dégagement plongeant au fond du flacon, le chlore déplace peu à peu l'air de bas en haut et lorsque l'atmosphère du

vase présente en tous ses points la teinte verte si caractéristique du chlore, on abaisse graduellement le flacon.

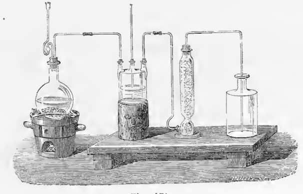


Fig. 134.

Au contact du bioxyde de manganèse, l'acide chlorhydrique devient vert foncé ou noir. Puis des bulles de gaz se dégagent et ce n'est que lorsque ce dégagement se ralentit qu'il est nécessaire de chauffer le ballon. L'acide chlorhydrique s'épuise, le liquide se charge de protochlorure de manganèse, de chlorure de fer, de chlorure de calcium, etc., provenant des impuretés du bioxyde employé. Lorsque sous l'action de la chaleur, le dégagement de gaz se ralentit, on décante le liquide, et le bioxyde lavé peut servir à une nouvelle opération. Les liquides devenus inactifs doivent être mis de côté et utilisés pour la préparation des composés du manganèse.

La réaction est la suivante :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + Cl + 2HO.$$

Le sesquioxyde donnerait également :

$$Mn^2O^3 + 3HCl = 2MnCl + 3HO + Cl.$$

La théorie indique que l'on dégage la moitié seulement du chlore de l'acide chlorhydrique. 1 kilogramme de bioxyde pur traité par un excès d'acide fournirait 250 litres de chlore environ ; mais dans la pratique le rendement est bien moindre par suite de l'impureté du bioxyde naturel et de la présence du sesquioxyde de manganèse. (Voir *Chlorométrie*.)

Nous avons dit que la solution chlorhydrique noircit, au contact du bioxyde, et que, lentement à froid, rapidement sous l'action de la chaleur, des bulles de gaz se dégagent en même temps que la couleur noire tend à disparaître. Le liquide renferme donc au début un produit instable ; on est disposé à admettre tout d'abord la formation d'un bichlorure de manganèse $MnCl^2$ correspondant au bioxyde, ce corps se décomposant aisément en protochlorure et chlore libre. C'est ce que les expériences de Nicklès [1] et de Fischer [2] semblaient établir.

1. Nicklès, *Annales de chimie et de physique* (4) V, p. 162.
2. Fischer, *Phil. Transactions*, 1878, 409.

La liqueur brune n'est complètement décolorée qu'à l'ébullition. Si on l'étend d'eau, elle se trouble et laisse déposer un bioxyde de manganèse hydraté, identique, quelle que soit la composition du suroxyde manganique traité par l'acide chlorhydrique (Fischer).

Rapprochant ces faits de ce que le chlore est environ trois fois plus soluble dans l'acide chlorhydrique concentré que dans l'eau pure, et de l'existence probable d'un trichlorure d'hydrogène, M. Berthelot [1] admet la formation d'un *chlorhydrate perchloruré de manganèse* dissociable et qui ne peut exister dans le liquide qu'en présence des produits de sa décomposition, peut-être $HCl^5 + n\,MCl$.

Appareil continu. — Il est avantageux d'avoir à sa disposition un appareil à chlore toujours prêt à fonctionner et fournissant un courant de gaz pur facile à

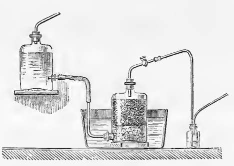


Fig. 135.

régler. La disposition, adoptée par H. Sainte-Claire Deville pour les appareils à hydrogène et à acide carbonique peut être appliquée à la préparation du chlore.

M. Schlœsing [2] a disposé un appareil de ce genre pour l'application de sa méthode d'analyse des fontes par le chlore gazeux (fig. 135).

Dans un des flacons, sur une couche de fragments de tubes de verre, se trouve le bioxyde de manganèse en fragments de la grosseur d'un pois ; on l'a préalablement lavé à l'acide chlorhydrique étendu pour enlever les carbonates. Le goulot de ce flacon porte un tube à *robinet de verre*; la tubulure inférieure est munie d'un large tube qui, recourbé à angle droit, s'élève au-dessus du niveau de l'eau d'un bain-marie et se relie, au moyen d'un tube en caoutchouc, à la tubulure inférieure du second flacon renfermant l'acide chlorhydrique.

Le goulot de ce second flacon porte un bouchon et un tube de verre qui permet de le mettre en communication avec l'air extérieur. L'appareil est ainsi parfaitement clos et, s'il est bien construit, nulle odeur de chlore ne doit être perçue.

Le flacon renfermant le bioxyde est chauffé au bain-marie vers 50°. Le chlore se lave dans l'eau d'un tout petit flacon et traverse des appareils desséchants avec une vitesse qui dépend de l'ouverture du robinet et de la différence de niveau du liquide dans les deux vases.

1. Berthelot, *Sur la préparation du chlore*, *Comptes rendus*, XCI, 251.
2. L'appareil se trouve décrit, ainsi que la méthode d'analyse, dans le *Traité d'analyse des matières agricoles* de M. Grandeau, p. 74.

Procédé de Berthollet[1]. — Pour les usages industriels (blanchiment des toiles), Berthollet avait proposé un procédé de préparation qui lui semblait plus économique. Au lieu de faire agir sur le bioxyde de manganèse l'acide chlorhydrique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin, il faisait agir directement l'acide sulfurique étendu d'eau, simultanément sur le bioxyde et le sel marin.

Il se forme dans cette réaction du sulfate de soude, du sulfate de manganèse et *tout le chlore* du sel marin se dégage si la réaction se passe comme l'indique la formule

$$MnO^2 + NaCl + 2(SO^3, HO) = MnO, SO^3 + NaO, SO^3 + 2HO + Cl$$

correspondant aux proportions

1 partie $\frac{1}{2}$ de sel marin
2 — d'acide sulfurique concentré
3 — d'eau.

L'appareil sera le même que pour le procédé de Scheele. En réalité, il y a formation de bisulfate de soude NaO, HO, S^2O^6; une moitié seulement du chlore se dégage et ce n'est qu'en élevant la température qu'on obtient une décomposition complète, à moins d'employer un excès d'acide sulfurique, auquel cas la totalité du chlore sera mise en liberté à une température peu supérieure à 100° :

$$MnO^2 + NaCl + 3(SO^3, HO) = MnO, SO^3 + NaO, HO, 2SO^3 + Cl + 2HO.$$

Cette méthode donnerait en effet un meilleur rendement que celle de Scheele, mais aujourd'hui l'industrie du chlore est corrélative de la production industrielle du sulfate de soude; les usines à soude produisent des quantités énormes d'acide chlorhydrique et les industriels ont intérêt à s'en débarrasser. La préparation du chlore, ou plutôt celle des chlorures décolorants, n'est donc qu'accessoire et le procédé indiqué par Berthollet ne réaliserait pas les économies qu'il avait en vue : le sulfate de soude reste mélangé au sulfate de manganèse et ne pourrait être immédiatement utilisé.

RÉACTIONS DIVERSES PRODUISANT DU CHLORE.

Indépendamment des deux réactions précédentes, il en existe beaucoup d'autres dans lesquelles il y a mise en liberté de chlore. Quelques-unes ont été proposées pour la préparation industrielle du chlore; d'autres peuvent être ou sont même appliquées dans quelques cas spéciaux, soit pour produire des oxydations, soit pour chlorurer des matières organiques. Ces réactions peuvent être classées de la manière suivante :

1° *Action de l'oxygène sur l'acide chlorhydrique.*

Nous avons vu que l'oxygène et le gaz chlorhydrique passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge donnaient du chlore et de la vapeur d'eau. Mais la réaction est fort incomplète. Elle réussit mieux en présence des corps poreux (éponge de platine, pierre ponce, brique pilée, asbeste platinée). Cependant ces réactions

1. Berthollet, *Annales de chimie et de physique*, II.

proposées pour la préparation industrielle du chlore ne paraissent pas devoir devenir pratiques.

On peut rapprocher des réactions précédentes celle qui a été proposée par Deacon. Lorsqu'on dirige un mélange d'air et d'acide chlorhydrique dans des chambres en terre réfractaire, contenant des boulettes d'argile imprégnées de sulfate de cuivre et chauffées à 400-500°, il se produit du chlore mélangé d'acide chlorhydrique non décomposé, de vapeur d'eau et d'azote. L'acide chlorhydrique est condensé, l'eau retenue par une colonne de coke imprégnée d'acide sulfurique, et le chlore sert à la préparation du chlorure de chaux. Le sulfate de cuivre reste inaltéré et doit, théoriquement, servir à une préparation illimitée. Il n'en est pas ainsi dans la pratique.

Deacon admettait une action de présence du sulfate de cuivre; d'autres explications tout aussi peu satisfaisantes de cette réaction ont été proposées, notamment la formation intermédiaire d'un chlorosulfate de cuivre; ce n'est pas le lieu de les discuter ici.

2° *Action de la chaleur sur quelques chlorures.*

Les chlorures d'or et de platine sont décomposés par la chaleur.

A 250° le bichlorure de platine se dédouble en protochlorure et chlore.

$$PtCl^2 = PtCl + Cl.$$

Mais à une température plus élevée le protochlorure est lui-même décomposé

$$PtCl = Pt + Cl.$$

De même le sesquichlorure d'or à une température peu élevée donne du chlore et un sous-chlorure

$$Au^2Cl^3 = Au^2Cl + Cl^2.$$

Le perchlorure d'antimoine SbC^5l est décomposable en bichlorure et chlore libre

$$SbCl^5 = SbCl^3 + 2Cl.$$

Cette réaction a été utilisée pour combiner le chlore avec les substances organiques.

Vers 250°-300° le chlorure de cuivre CuCl donne le sous-chlorure et du chlore

$$2CuCl = Cu^2Cl + Cl.$$

Le sous-chlorure en présence de l'oxygène de l'air et de l'acide chlorhydrique reforme le protochlorure

$$Cu^2Cl + HCl + O = 2CuCl + HO.$$

Cette réaction a été proposée par Vogel, Laurens, Mallet, pour la préparation industrielle du chlore.

3° *Action de l'acide chlorhydrique sur les peroxydes.*

Nous avons étudié plus haut la préparation du chlore par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse (procédé de Scheele), ou par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de sel marin et de bioxyde de manganèse (procédé de Berthollet).

Le bioxyde de manganèse n'est pas le seul corps qui, au contact de l'acide chlorhy-

drique, dégage du chlore. Le bioxyde de plomb, PbO^2, le bioxyde de baryum, BaO^2 seraient dans le même cas.

Les *composés oxygénés du chlore* sont également réduits par l'acide chlorhydrique

$$ClO^5 + 5HCl = 6Cl + 5HO$$
$$ClO + HCl = 2Cl + HO.$$

Les *chlorates* et les *hypochlorites* sont plus faciles à manier. Le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique est employé comme oxydant

$$KO, ClO^5 + 6HCl = KCl + 6HO + 6Cl.$$

De même avec l'hypochlorite de chaux (du chlorure de chaux), on aurait

$$CaO, ClO + 2HCl = CaCl + 2HO + 2Cl.$$

Cette réaction est utilisée dans quelques industries pour la préparation intermittente du chlore gazeux.

M. Mermet[1] a disposé un appareil continu à deux flacons, dans lequel le chlore est obtenu par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de chaux.

Un des flacons contient un mélange de 3 volumes d'acide chlorhydrique du commerce et son volume d'eau; dans le second, le chlorure de chaux est disposé sur une couche de fragments de tubes de verre. Le chlorure de chaux est façonné en boulettes obtenues en faisant avec l'eau et le chlorure une bouillie épaisse, qu'on roule à la main en masses ovoïdes du volume d'une noix. On laisse ces masses à l'air pendant quelque temps; elles absorbent superficiellement l'acide carbonique et s'agrègent assez pour qu'on puisse les employer sans qu'elles se déforment. Le flacon est fermé par un bouchon en caoutchouc que traverse un tube à robinet de verre. Le gaz renferme de l'acide carbonique que l'auteur arrête par une colonne de chlorure de chaux solide; mais il peut renfermer de l'acide hypochloreux.

Kämmerer[2] fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique contenu dans la boule d'un appareil à déplacement, dans une solution concentrée de chlorure de chaux contenue dans un grand flacon tubulé. Le chlore se dégage régulièrement et se lave dans l'acide sulfurique.

Les acides *chromique*, *manganique*, *permanganique* sont également réduits par l'acide chlorhydrique

$$2CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl.$$

Les sels de ces acides ont été proposés pour la préparation du chlore : notamment les chromates de potasse et de chaux

$$2(CaO,CrO^3) + 8HCl = 2CaCl + Cr^2Cl^3 + 8HO + 3Cl.$$

Le chromate de chaux peut être reproduit en précipitant le sesquichlorure dissous, par un lait de chaux, mais on ne retire ici que les $\frac{3}{8}$ du chlore de l'acide chlorhydrique.

On a proposé également de faire agir l'acide sulfurique sur un mélange de sel

1. Mermet, *Bulletin de la Société chimique*, XXI, 541.
2. Kämmerer, *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1876.

marin et de salpêtre ou de nitrate de soude du Chili. Il se forme des vapeurs nitreuses qui peuvent être utilisées pour la préparation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb et du sulfate de soude.

Dans tous ces procédés mis en avant pour la préparation industrielle du chlore, on avait en vue la suppression du bioxyde de manganèse. L'acide chlorhydrique n'ayant que peu de prix, on ne se préoccupait pas d'en retirer la totalité du chlore.

Cependant il pourrait y avoir à cela un grand inconvénient, si au procédé de fabrication du carbonate de soude par le procédé Leblanc on substituait partout la transformation directe du sel en carbonate de soude, comme cela tend à se produire actuellement.

M. Schlœsing[1] a montré qu'en faisant agir sur le bioxyde de manganèse un mélange convenable d'acides chlorhydrique et nitrique, on retire tout le chlore de l'acide chlorhydrique, tout en évitant la formation des oxychlorures d'azote, de l'eau régale

$$MnO^2 + HCl + AzO^5,HO = MnO,AzO^5 + 2HO + Cl.$$

L'acide nitrique doit renfermer par litre 505 gr. d'acide anhydre l'acide chlorhydrique 397 gr. d'hydracide. On fait agir le mélange des 2 acides, dans le rapport de 4 d'acide azotique pour 3 équivalents d'acide chlorhydrique, additionné de $\frac{1}{7}$ d'eau, sur du bioxyde de manganèse provenant de la calcination du nitrate. On n'obtient pas de vapeurs rutilantes si on ménage la température au début; vers la fin de l'opération, la température s'élevant à 122° et les liquides étant en pleine ébullition, les vapeurs sont complètement absorbées par la potasse.

On retire ainsi de l'acide chlorhydrique, 90 à 96 pour 100 du chlore qu'il contient. La calcination du nitrate, à 175-180°, reproduit le bioxyde, qui peut servir de nouveau à la préparation du chlore.

USAGES DU CHLORE.

Le chlore est un réactif oxydant fréquemment employé dans les laboratoires : il sert à la préparation de certains chlorures métalliques (chlorure d'aluminium, bichlorure d'étain, etc.). C'est en outre un agent de transformation précieux des matières organiques.

Indépendamment de son emploi comme décolorant, il est utilisé pour la destruction des miasmes putrides; il désinfecte et assainit les atmosphères viciées.

Mais pour ces différents usages, on emploie aujourd'hui presque exclusivement le chlorure de chaux, et l'industrie prépare le chlore en grandes quantités pour la fabrication de cette substance.

Le chlorure de chaux est également substitué au chlore gazeux dans la fabrication du chlorate de potasse.

1. *Comptes rendus*, LV, 284.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

HCl

Équivalent, poids moléculaire.......	36,5
Équivalent en volume.............	4
Densité rapportée à l'hydrogène.....	18,25
Densité rapportée à l'air...........	1,278
Poids du litre....................	$1^{gr},635$

HISTORIQUE.

L'acide que nous désignons aujourd'hui sous le nom d'acide chlorhydrique était connu des alchimistes. Basile Valentin l'obtenait par la réaction du vitriol sur le sel marin; mais Glauber est le premier qui l'ait obtenu par le procédé actuellement usité, c'est-à-dire par la distillation du sel marin et de l'huile de vitriol (acide sulfurique). En 1776, Cavendish le prépara à l'état gazeux; c'est Priestley qui a soigneusement étudié et décrit les propriétés du gaz chlorhydrique et qui peut être considéré comme l'ayant réellement découvert.

Ce corps a été désigné sous les noms d'*acide du sel*, d'*acide marin*, d'*acide muriatique*, et nous avons vu en étudiant le chlore que, pour les chimistes de l'école de Lavoisier, c'était un composé oxygéné. Les expériences de Gay-Lussac et Thénard et celles d'Humphry Davy ont fixé sa composition : combinaison à volumes égaux de chlore et d'hydrogène.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur vive et suffocante; il ne peut être respiré, car il irrite les muqueuses. Lorsqu'on soulève une éprouvette remplie de ce gaz, il se produit, à l'orifice, d'abondantes fumées blanches, provenant de la formation d'un hydrate aux dépens de l'humidité atmosphérique.

La densité, à 0° et sous la pression de $0^{m},760$, est de 1,2474 suivant Biot et Arago; 1,278 suivant Biot et Gay-Lussac. En adoptant ce dernier nombre, le poids du litre est $1^{gr},635$.

La densité théorique est $0,069 \times \frac{36,5}{2} = 1,265$.

La densité rapportée à l'hydrogène est représentée par la moitié de l'équivalent en poids; l'équivalent en volume est donc 4.

Le poids moléculaire est 36,5 comme l'équivalent en poids.

Le gaz chlorhydrique a été liquéfié par Humphry Davy à — 10° sous la pression de 18 atmosphères, en faisant réagir, en vase clos, l'acide sulfurique sur le sel ammoniac. Mais, par compression et refroidissement du gaz, Faraday l'a obtenu sous forme d'un liquide incolore, mobile, dont les tensions sont :

Températures.	Pressions en atmosphères.
— 73°,3	1,8
— 56°,7	4,0
— 40°	7,7
— 28°,9	10,9
— 12°,2	17,7
— 1°,1	25,3
4°,4	30,7
10°	40,00

La densité de l'acide chlorhydrique liquide est 1,27 ; il n'a pas encore été solidifié.

La chaleur spécifique du gaz chlorhydrique, déterminée par Regnault entre + 20° et + 210°, est 0,1852, ce qui donne pour la chaleur spécifique moléculaire 6,75, nombre identique à celui que fournissent les gaz simples.

Solubilité. A 0°, l'eau dissout environ 500 fois son volume de gaz chlorhydrique; à — 12°, une quantité égale ou supérieure à 560 volumes. La solution saturée à — 12° contient 48,2 °/₀ d'acide, la solution saturée à 0° en contient 44,1 °/₀ (Berthelot).

Cette extrême solubilité du gaz chlorhydrique est mise en évidence par l'expérience suivante :

Une éprouvette est remplie, sur le mercure, de gaz chlorhydrique bien débarrassé de toute trace d'air ; on la transporte dans une terrine renfermant de l'eau, l'extrémité inférieure reposant sur du mercure contenu dans une soucoupe. On soulève légèrement l'éprouvette et, si le gaz est bien pur, elle est remplie instantanément, comme si on y eût fait le vide ; elle peut même être brisée.

Un morceau de glace que l'on introduit dans une éprouvette renfermant du gaz chlorhydrique sur la cuve à mercure, y fond et le gaz est presque instantanément et complètement absorbé.

Les lois de la solubilité des gaz dans les liquides sont-elles applicables à l'acide chlorhydrique?

MM. Roscoë et Dittmar ont étudié la solubilité de l'acide chlorhydrique dans l'eau, en faisant varier successivement la pression et la température, et ils ont vérifié que la première loi de la solubilité des gaz dans les liquides, la loi de Henry, n'était pas applicable dans ce cas particulier :

Il n'y a pas proportionnalité, à une même température, 0° par exemple, entre les poids d'acide chlorhydrique dissous dans un même volume d'eau et la pression sous laquelle s'effectue la dissolution.

Ainsi, P représentant la pression en mètres de mercure, Q le poids d'acide dissous dans 1 gramme d'eau, D la variation de poids du gaz dissous pour deux valeurs consécutives de la pression portées dans la première colonne, et D_1 la différence moyenne pour une variation de pression de $0^m,01$ de mercure, Roscoë et Dittmar ont calculé, par interpolation, au moyen de 10 expériences, la table suivante :

P	Q_1	D	D_1
$0^m,06$	$0^g,615$		
0 ,10	0 ,657	$0^m,044$	$0^g,0110$
0 ,15	0 ,686	0 ,029	0 ,0058
0 ,20	0 ,707	0 ,021	0 ,0040
0 ,25	0 ,724	0 ,017	0 ,0034
0 ,30	0 ,738	0 ,014	0 ,0028
0 ,40	0 ,763	0 ,025	0 ,0025
0 ,50	0 ,782	0 ,019	0 ,0019
0 ,50	0 ,800	0 ,018	0 ,0018
0 ,70	0 ,817	0 ,017	0 ,0017
0 ,80	0 ,831	0 ,014	0 ,0014
0 ,90	0 ,844	0 ,013	0 ,0013
1 ,00	0 ,856	0 ,012	0 ,0012
1 ,10	0 ,869	0 ,013	0 ,0013
1 ,20	0 ,882	0 ,013	0 ,0013
1 ,30	0 ,895	0 ,013	0 ,0013

Cependant, on remarquera que pour des pressions supérieures à $0^m,60$, les accroissements de poids semblent à peu près proportionnels aux accroissements de pression, et cela d'autant mieux que la pression devient plus forte.

Les expériences faites *à diverses températures, sous la pression de l'atmosphère*, ont permis de calculer les nombres suivants, donnant la solubilité de l'acide chlorhydrique dans un gramme d'eau :

0°. . . .	$0^{gr},825$	30°. . . .	$0^{gr},673$
2°. . . .	0 ,814	32°. . . .	0 ,665
4°. . . .	0 ,804	34°. . . .	0 ,657
6°. . . .	0 ,793	36°. . . .	0 ,649
8°. . . .	0 ,783	38°. . . .	0 ,641
10°. . . .	0 .772	40°. . . .	0 ,633
12°. . .	0 ,762	42°. . . .	0 ,626
14°. . . .	0 ,752	44°. . . .	0 ,618
16°. . . .	0 ,742	46°. . . .	0 ,611
18°. . . .	0 ,731	48°. . . .	0 ,603
20°. . . .	0 ,721	50°. . . .	0 ,596
22°. . . .	0 ,710	52°. . . .	0 ,589
24°. . . .	0 ,700	54°. . . .	0 ,582
26°. . . .	0 ,691	56°. . . .	0 ,575
28°. . . .	0 ,682	58°. . . .	0 ,568
		60°. . . .	0 ,561

Enfin, MM. Roscoë et Dittmar ont trouvé comme composition de liquides bouillant à température constante sous les pressions P :

P	Q
$0^m,05$	23,2 pour 100
0 ,10	22,9
0 ,50	21,1
1 ,00	19,7
1 ,50	19,0
2 ,00	18,5
2 ,50	18,0

La composition de la dissolution chlorhydrique qui bout à température constante dépend donc de la pression. Il y a cependant lieu de remarquer que, tandis que la pression a varié dans le rapport de 5 à 250, la teneur en acide chlorhydrique a varié seulement de 23 à 18 pour 100. C'est un fait important sur lequel on reviendra en étudiant les hydrates chlorhydriques.

Il y a un intérêt pratique à pouvoir déduire de la densité d'une dissolution déterminée à l'aréomètre, la teneur en gaz chlorhydrique. Davy et Ure ont publié des tables de densités des solutions de concentrations diverses. On trouvera ces tables dans le *Handbuch der Chemie von Gmelin*, I, 744. Comptes rendus, LXXIV, p. 737.

Les nombres fournis par ces deux tables ne concordant pas entre eux, M. Kolb a déterminé de nouveau les densités de ces dissolutions.

Une solution de gaz chlorhydrique saturée à 0° contient jusqu'à 43,3 p. 100 de ce gaz ; cette dissolution est très instable.

Voici les résultats des expériences :

100 parties d'acide contiennent en HCl :	Poids spécifique à 0°	Poids spécifique à 15°
2,22	1,0116	1,0105
3,80	1,0202	1,0189
6,26	1,0335	1,0310
11,02	1,0581	1,0557
15,20	1,0802	1,0751
18,67	1,0988	1,0942
20,91	1,1101	1,1048
23,72	1,1258	1,1196
25,96	1,1370	1,1308
29,72	1,1569	1,1504
31,50	1,1666	1,1588
34,24	1,1806	1,1730
36,63	1,1951	1,1844
38,67	1,2026	1,1958
40,51	1,2110	1,2021
41,72	1,2165	1,2074
43,09	1,2216	1,2124

A l'aide de ces nombres, M. Kolb a calculé la table suivante :

Degrés de l'aréomètre.	Poids spécifiques.	100 parties d'acide renferment à 0° en HCl.	100 PARTIES D'ACIDE CONTIENNENT A 15° EN :			
			HCl	Acide à 20° Baumé.	Acide à 21° Baumé.	Acide à 22° Baumé.
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,9
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	36,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,090	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,8	88,9	83,8	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	86,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,2	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Le coefficient de dilatation de la solution d'acide chlorhydrique la plus concentrée (43,09 pour 100 d'acide) est 0,058, par conséquent 9 fois plus grand que celui de l'eau. Le coefficient de l'acide ordinaire du commerce (36,61 pour 100 d'acide) est 8 fois plus grand que celui de l'eau.

M. Berthelot a déterminé également les densités de diverses dissolutions, dans ses recherches sur la chaleur de dissolution des solutions chlorhydriques, et en a déduit le volume moléculaire.

Pour une dissolution $HCl + nH^2O^2$, ce volume peut être représenté par la relation

$$V = 18n + 18,2 + \frac{10}{n},$$

qui montre que la différence entre le volume de la dissolution et le volume d'eau qu'elle renferme ($18\,n$) tend vers une limite 18,2 à mesure que la liqueur devient plus étendue. La chaleur spécifique des dissolutions d'acide chlorhydrique a été

déterminée par M. de Marignac ; si on appelle *chaleur moléculaire* d'une dissolution, le produit de sa chaleur spécifique par le poids de la dissolution qui renferme 1 équivalent d'acide chlorhydrique, on a $(36,5 + nH^2O^2)$,

$$C = 18n - 28,39 + \frac{140}{n} - \frac{268}{n^2}$$

Cette relation ne s'applique qu'aux dissolutions étendues jusqu'à 200 H^2O^2.

Chaleurs de dissolution, de dilution. — La dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

1 équivalent de $HCl = 36^{gr},5$ se dissolvant dans l'eau (200 à 800 H^2O^2) dégage $17^{cal},43$ (Berthelot et Longuinine). Favre avait trouvé $17^{cal},5$ et Thomsen 17,31. La chaleur de dissolution dans des quantités d'eau moindres peut être déduite de la connaissance des chaleurs de *dilution*. Étant donnée une dissolution $HCl + nH^2O^2$, on l'étend à 200 H^2O^2 et l'on mesure la quantité de chaleur dégagée Q.

Les nombres peuvent être reliés entre eux par une formule simple :

$$Q = \frac{11,62}{n}$$

qui représente une hyperbole équilatère et montre que la chaleur de dilution varie en raison inverse de la quantité d'eau dans laquelle l'hydracide a été préalablement dissous (Berthelot).

La chaleur de dissolution de l'acide dans un poids d'eau égal à nH^2O^2 s'obtiendra en retranchant de $17^{cal},43$ le nombre Q correspondant.

HYDRATES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Hydrate, $HCl + 2H^2O^2$. — Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'acide commercial, refroidi entre — 25° et — 30°, il se forme un dépôt de cristaux et la température du liquide se maintient, sans variation sensible, à — 18°.

L'analyse de ces cristaux, difficiles à débarrasser de leur eau-mère, et qu'on ne peut manier sans les voir se décomposer partiellement, donne une composition très voisine de $HCl + 2H^2O^2$ (I. Pierre et Puchot).

Hydrate secondaire. — Dalton avait remarqué que l'acide chlorhydrique en dissolution saturée ou étendue finit, après une ébullition prolongée, par être amené à un état de concentration fixe et passe alors à la distillation sans altération.

Des acides obtenus dans ces conditions, et analysés par Bineau, renfermaient 20,1 à 20,4 pour 100 d'acide réel. La formule $HCl + 8H^2O^2$ correspond à 20,17 pour 100. La densité de ces dissolutions est 1,101 à + 15° et le liquide bout à 110°.

Mais on a vu plus haut, d'après Roscoë et Dittmar, que la pression sous laquelle se produit l'ébullition venant à changer, la composition du liquide changeait également. Cependant, pour des pressions variant de $0^m,5$ à $2^m,50$, la composition du liquide était comprise entre les limites

$$HCl + 6,7H^2O^2 \text{ et } HCl + 9,3H^2O^2;$$

et ces limites de composition sont peu étendues, si on les compare aux variations correspondantes de la pression.

Des acides chlorhydriques de concentrations diverses, ayant été abandonnés sous une cloche, en présence de la chaux vive, de la potasse, ou d'acide sulfurique, Bineau constata que le résidu renfermait de 23 à 25 pour 100 d'acide réel.

En faisant passer, dans de l'acide à 20° B., un courant d'air sec ou un courant d'acide carbonique, il obtint un acide qui, au bout d'une dizaine de jours, ne marquait plus que 18°; après 4 mois, le degré aréométrique était de 16°,5; deux mois après, le titre se maintenait de 16°,4 à 16,3, correspondant à 25,4 ou 25,1 pour 100 d'hydracide gazeux.

Un hydrate $HCl + 6H^2O^2$ correspondrait à 25,2 d'acide réel pour 100. La densité est de 1,128 à +14°. Il commence à bouillir à 106° sous la pression de $0^m,76$.

Si l'on dirige un courant lent d'acide carbonique à travers diverses solutions chlorhydriques, puis dans une solution de nitrate d'argent, la composition du liquide, prise au moment où le courant gazeux n'entraîne plus sensiblement d'acide, est, vers 12° :

$$HCl + 6,5H^2O^2.$$

Cependant l'action sur le nitrate d'argent cesse d'être perceptible seulement lorsque la composition de la liqueur correspond à la formule $HCl + 8$ ou $9H^2O^2$.

L'examen des chaleurs de dilution des solutions d'acide chlorhydrique a conduit M. Berthelot à des nombres voisins des précédents.

Si, au lieu de représenter les résultats des expériences par une formule empyrique,

$$Q = \frac{11,62}{n},$$

on trace une courbe en prenant comme abscisses les valeurs de n et comme ordonnées celles de Q et en se servant des données directes de l'expérience, on s'aperçoit d'un changement de courbure pour $n = 8$, c'est-à-dire pour la solution

$$HCl + 8H^2O^2.$$

A ces considérations d'ordre purement physique, qui conduisent à admettre l'existence d'un hydrate défini, stable à la température ordinaire et compris entre 6 et $8H^2O^2$, M. Berthelot en a ajouté d'autres, d'ordre chimique.

On sait que l'acide chlorhydrique concentré précipite les chlorures alcalins et alcalino-terreux de leurs dissolutions. Si, dans une solution saturée de chlorure de potassium, on verse des solutions chlorhydriques de diverses concentrations, on trouve que la précipitation a lieu pour

$$HCl + 7,5\,H^2O^2, \text{ environ}$$

et pour les solutions plus concentrées; mais il n'y a pas précipitation pour les solutions plus étendues. La composition de la dissolution-limite change d'ailleurs légèrement avec la température. Tout se passe comme si l'acide ajouté enlevant de l'eau à la solution saline pour se constituer à l'état d'hydrate stable, le sel, insoluble dans cette liqueur acide, se précipitait.

Les solutions limites	NaCl	à	$HCl + 6H^2O^2$
correspondent pour :	AzH^4Cl	à	$HCl + 5H^2O^2$
	BaCl	à	$HCl + 9H^2O^2$.

L'étude de quelques réactions chimiques dont le signe change avec la concentration conduit aux mêmes conclusions. Ainsi, le sulfure d'antimoine est attaqué à froid par l'acide chlorhydrique concentré ; mais l'attaque cesse de se produire pour des dissolutions plus étendues que $HCl + 6H^2O^2$.

De même, si on cherche ce qu'il faut ajouter d'acide gazeux à une solution de chlorure d'antimoine pour que la précipitation par l'hydrogène sulfuré n'ait plus lieu, on retombe sur la même limite.

En résumé, à côté de l'hydrate $HCl + 2H^2O^2$ dissociable à basse température, on est conduit à admettre, dans les solutions étendues, un second hydrate voisin de $HCl + 6{,}5H^2O^2$, stable à la température ordinaire, mais dont la tension de dissociation n'est pas nulle à température plus élevée, comme le montrent les expériences de Roscoë et Dittmar.

Une solution plus concentrée que $HCl + 6{,}5\,H^2O^2$ renfermerait, à côté de cet hydrate, de l'acide gazeux simplement dissous et provenant de la décomposition de l'hydrate inférieur. Une solution concentrée et froide doit donc se comporter, dans les réactions chimiques, comme le gaz, et une solution étendue, comme un composé défini.

L'acide chlorhydrique et la neige forment un mélange réfrigérant d'un emploi commode.

Ainsi, MM. Pierre et Puchot ont constaté que :

1° En mélangeant 2 parties de neige avec 1 partie d'acide chlorhydrique du commerce, on peut abaisser la température à — 32° ;

2° On peut descendre jusqu'à — 35°, en prenant la précaution de refroidir préalablement l'acide jusqu'à — 15° et — 16°.

M. G. Witz obtint un abaissement de température plus considérable, en mélangeant la neige et l'acide à parties égales. En mélangeant de la neige avec son poids d'acide chlorhydrique (D = 1,1825) à — 1°, M. G. Witz a pu obtenir par l'agitation, au bout d'une minute, une solution à peu près complète à — 37°,5. Avec un acide préalablement refroidi à — 18°, on peut congeler le mercure.

CHALEUR DE FORMATION.

La réaction $H + Cl = HCl$ gaz est accompagnée d'un dégagement de chaleur de + 22^{cal},0 (Thomsen), + 22^{cal},1 (Berthelot) ; Favre et Silbermann avaient donné 23^{cal},8 et Abria 24^{cal},0.

Ce nombre est, pour l'acide chlorhydrique comme pour tous les composés formés à volumes égaux sans condensation, indépendant de la température. C'est ce qu'on peut appeler *la chaleur moléculaire de combinaison*.

Ceci résulte de ce que la chaleur spécifique à pression constante, déterminée par Regnault, est la même (6,8 environ) pour ces composés que pour les gaz simples sous le même volume. Elle est de 6,75 pour l'acide chlorhydrique entre + 20° et 210° (Regnault).

Température de combustion. — La température de combustion d'un mélange gazeux étant *la température que prendraient les gaz formés si toute la chaleur dégagée par la réaction était employée à les échauffer*, en représentant par C la chaleur spécifique du composé, on aura :

$$T = \frac{Q}{C}$$

Pour l'acide chlorhydrique, C est constant et égal à 6,8, et

$$Q = 22.000 \text{ calories};$$

on aura donc, à pression constante :

$$T = \frac{22.000}{6,8} = 3235^\circ.$$

A volume constant, la chaleur spécifique étant supposée invariable à toutes les températures et admise égale à 4,8, on a :

$$T_1 = \frac{22.000}{4,8} = 4166^\circ.$$

Mais on admet, dans les calculs ci-dessus, que la combinaison est intégrale[1]. Nous savons, d'autre part, que l'acide chlorhydrique est dissociable, et la chaleur dégagée, comme la température de combustion, dépendent de la proportion des gaz réagissants réellement combinés. Les nombres calculés ne représentent donc que des maxima qui peuvent être fort éloignés des nombres réels.

Hydrates. — D'après M. Berthelot, les hydrates sont formés, à partir de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'eau liquide, à $+15^\circ$, avec les dégagements de chaleur suivants :

$HCl + 2H^2O^2$ (solide)	$+14^{cal},1$
id. (liquide)	$+11^{cal},6$
$HCl + 6,5H^2O^2$ (liquide)	$+16^{cal},5$
$HCl + nH^2O^2$	$+17^{cal},4$
n très-grand	

Si l'on veut avoir la chaleur de formation à partir de l'acide gazeux et de l'eau solide, il faut, pour chaque H^2O^2, retrancher $1^{cal},45$ des nombres précédents.

ACTION DE LA CHALEUR ET DE L'ÉLECTRICITÉ

Le gaz chlorhydrique, formé avec un dégagement de chaleur, a été regardé, jusqu'à ces dernières années, comme indécomposable par la chaleur. Cependant H. Sainte-Claire Deville a montré que, aux températures les plus élevées que puisse supporter un tube de porcelaine, le gaz subit une décomposition partielle, très-faible il est vrai, mais qui a été mise en évidence en donnant à l'expérience une disposi-

1. H. Debray. Leçon faite à la Société chimique de Paris (1861). Hachette.

tion ingénieuse, applicable à l'étude de l'action exercée par la chaleur sur d'autres gaz, par l'emploi du tube *chaud et froid.*

Un tube de porcelaine est traversé, suivant son axe, par un tube en laiton argenté, à parois minces, à l'intérieur duquel circule un courant d'eau froide; on obtient ainsi, à quelques centimètres de distance, deux surfaces, l'une à 1400° environ, l'autre à 17°, malgré le voisinage d'une paroi incandescente. Et en effet, si le tube central est recouvert d'une mince couche de teinture de tournesol, celle-ci n'éprouve aucune altération. C'est dans l'espace annulaire compris entre ces deux tubes que Deville faisait circuler le gaz dont il voulait étudier la dissociation.

Dans le cas particulier de l'acide chlorhydrique, le tube en laiton argenté est recouvert d'une légère couche de mercure sur lequel l'acide chlorhydrique est sans action à basse température. L'appareil étant chauffé à la plus haute température possible, on recueille, à la sortie du tube, quelques centimètres cubes d'hydrogène; il s'est formé une petite quantité de sous-chlorure de mercure, car le tube noircit par l'ammoniaque et ce liquide dissout un peu de chlorure d'argent. Mais la dissociation de l'acide chlorhydrique est des plus faibles.

Deville comparait les phénomènes de décomposition, obtenus à l'aide du tube chaud et froid, à la décomposition produite par les étincelles électriques.

Lorsque des étincelles électriques éclatent dans une masse gazeuse, cette dernière est portée à une température élevée au voisinage du trait de feu. Mais les gaz provenant de la décomposition sont immédiatement soustraits à l'action ultérieure de la chaleur, entraînés dans la masse totale, et refroidis.

L'étincelle électrique décompose, en effet, partiellement l'acide chlorhydrique. Si l'on opère sur la cuve à mercure, on constate que le métal est terni par suite de la formation de chlorure de mercure, mais l'action s'arrête bientôt; la décomposition n'avait porté, dans une expérience de Deville, après quatre jours de passage des étincelles, que sur 2 pour 100 de la masse gazeuse.

La solution d'acide chlorhydrique est décomposée par le courant électrique.

Avec l'acide concentré, ou avec l'acide mélangé d'au plus 8 volumes d'eau, on obtient de l'hydrogène au pôle négatif et du chlore au pôle positif; une petite quantité du dernier gaz se combine avec l'électrode si elle est en platine. Si l'acide concentré est mélangé avec neuf fois son volume d'eau, il se produit un peu d'oxygène au pôle positif, et la dose d'oxygène augmente avec la dilution (Faraday). Les résultats précédents varient d'ailleurs avec l'intensité du courant.

On constate en outre, dans l'électrolyse des solutions étendues, la formation au pôle positif de composés oxygénés du chlore. M. Riche y a signalé la présence de l'acide perchlorique.

C'est en électrolysant une solution d'acide chlorhydrique de densité 1,148 (30 pour 100 d'acide chlorhydrique environ) que Bunsen et Roscoë se procuraient le mélange à volumes rigoureusement égaux de chlore et d'hydrogène, dont ils se sont servis dans leur étude des phénomènes photochimiques.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le gaz chlorhydrique est incombustible, il éteint les corps en ignition.

Métalloïdes. — Il est sans action sur les métalloïdes autres que l'oxygène et le silicium.

L'oxygène et l'acide chlorhydrique, réagissant au rouge vif, donnent de l'eau et du chlore ; la réaction est facilitée par la présence des corps poreux :

$$HCl + O = HO + Cl.$$

La formation de l'acide chlorhydrique ($22^{cal},0$) dégage moins de chaleur que la formation de la vapeur d'eau ($29^{cal},1$).

On a vu, en étudiant le chlore, que cette réaction était nécessairement limitée ; aux températures élevées auxquelles on opère, la vapeur d'eau est en effet dissociée, tandis que la dissociation de l'acide chlorhydrique est à peine sensible. Il en résulte une mise en liberté d'hydrogène qui reforme, avec le chlore libre, de l'acide chlorhydrique. La réaction inverse de la vapeur d'eau sur le chlore est donc possible dans les mêmes conditions expérimentales, et l'une et l'autre des deux réactions ne peuvent être que limitées.

Le gaz chlorhydrique réagit au rouge sur le silicium cristallisé (Buff et Wöhler) pour donner, comme cela a été mis en évidence ultérieurement par MM. Friedel et Ladenburg, un mélange de chlorure de silicium $SiCl^2$ et de silicichloroforme Si^2HCl^4.

Ce sont là les seules circonstances où l'on trouve le gaz chlorhydrique réagissant sur un métalloïde. Cependant Oppenheim, chauffant à 200°, en tube scellé, du phosphore amorphe avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, a constaté la formation d'hydrogène phosphoré ; la réaction serait la suivante :

$$2Ph + 3HCl = PhCl^3 + PhH^3,$$

puis, en présence de l'eau, le chlorure de phosphore se détruit en reformant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux :

$$PhCl^3 + 3H^2O^2 = PhO^3,3HO + 3HCl,$$

et l'acide chlorhydrique reproduit réagirait à son tour sur le phosphore. Tout se passe, en somme, comme si le phosphore décomposait l'eau :

$$2Ph + 3H^2O^2 = PhO^3,3HO + PhH^3,$$

en présence de l'acide chlorhydrique, comme cela a lieu en présence des alcalis ; peut-être l'acide chlorhydrique forme-t-il dans cette réaction, avec le gaz hydrogène phosphoré, sous pression, la combinaison PhH^3,HCl étudiée par M. Ogier, et destructible à l'ouverture des tubes ?

Métaux. — Tous les métaux, sauf l'or, le platine, et peut-être le palladium, sont attaqués par l'acide chlorhydrique, avec mise en liberté d'hydrogène, et cela à une température plus ou moins élevée. La réaction sera complète ou incomplète, suivant la nature du métal et l'état de l'acide réagissant.

Acide gazeux et solution concentrée. — L'action décomposante des métaux des trois premières sections de la classification artificielle de Thénard est bien facile à mettre en évidence. Tels sont le potassium et le sodium (Gay-Lussac et Thénard), le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine.

Lorsque le métal forme deux composés avec le chlore, c'est le moins riche en chlore que l'on obtient ainsi. Cette réaction est utilisée pour la préparation de quelques protochlorures anhydres (préparation des protochlorures de fer, de zinc, d'étain et d'antimoine).

Le plomb se dissout lentement à froid dans la solution concentrée d'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène (Berzélius).

L'action sur le cuivre est manifeste, bien que plus lente.

Le gaz chlorhydrique n'agit pas sur le mercure à la température ordinaire. Si on chauffe en tube scellé un globule de mercure avec du gaz chlorhydrique pur et sec, on constate que l'action est nulle à 200°, 340°, 400°, mais s'accomplit à 560° ou 600°. Au bout de quelque temps de chauffe, le tube renferme une petite quantité de chlorure mercureux cristallisé, ainsi que de l'hydrogène libre. Mais la réaction est fort incomplète (Berthelot).

Si on fait passer l'acide mélangé de vapeur de mercure à travers un tube de porcelaine chauffé vers 800° ou 1000°, on recueille de l'hydrogène et il se condense du chlorure mercureux à l'extrémité froide du tube. La dissociation de l'acide chlorhydrique, dans ces conditions de température, ne peut guère être invoquée pour expliquer la réaction. On sait, en effet, quelle difficulté on éprouve à mettre en évidence la dissociation de l'acide chlorhydrique, même à des températures plus élevées (voir plus haut : Dissociation de l'acide chlorhydrique).

Mais si la décomposition de l'acide par le mercure est si faible, on peut s'en rendre compte en remarquant que le sous-chlorure de mercure est décomposable partiellement en mercure et chlore libre, d'où résulte une réaction inverse sur l'hydrogène libre; il se reforme de l'acide chlorhydrique. C'est ce qu'on peut montrer d'ailleurs en chauffant, en tube scellé, du chlorure mercureux et de l'hydrogène ; la réaction se produit déjà à 340°, mais, dans tous les cas, reste incomplète.

La solution concentrée d'acide chlorhydrique attaquera lentement le mercure à chaud.

L'acide chlorhydrique est également sans action sur l'argent à la température ordinaire; mais, vers 500° à 550°, il se forme du sous-chlorure qui recouvre l'argent et arrête l'action qui avait commencé. A cette température, le gaz chlorhydrique n'est pas dissocié. M. Boussingault avait, en 1833, constaté la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'argent, au rouge vif, c'est-à-dire dans des conditions où la dissociation de l'acide peut être invoquée et la chloruration de l'argent mise sur le compte du chlore libre.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'argent est limitée, tant parce que le métal se recouvre d'un dépôt solide, ce qui le soustrait au contact du gaz, que par une réaction inverse de l'hydrogène sur le chlorure d'argent, réaction incomplète en vase clos; mais, si l'on opère dans un courant d'hydrogène de manière à entraîner l'acide formé, la réduction deviendrait complète. C'est, d'ailleurs, un fait connu et facile à prouver expérimentalement que l'hydrogène réduit le chlorure d'argent.

L'attaque de l'argent par une solution concentrée d'acide chlorhydrique n'a pas lieu à froid ; elle se produit lentement quand on élève la température.

Ni le palladium, ni le platine ne sont attaqués par l'acide chlorhydrique à 550°. A une température plus élevée, le chlore résultant de la dissociation de l'acide

chlorhydrique ne peut transformer ces métaux en chlorures, ceux-ci ne pouvant plus exister dans ces conditions.

Si l'on compare avec la chaleur de formation de l'acide gazeux ($+22^{cal}$) les chaleurs de formation des chlorures métalliques, on voit que, si on excepte l'or, le palladium et le platine (pour ces deux derniers la chaleur de chloruration n'a pas été déterminée, mais, d'après les analogies, elle doit être voisine de celle de l'or), les nombres sont supérieurs à $+22^{cal}$: ils varient de $+105^{cal}$ pour le potassium à $+29,2$ pour l'argent.

Si l'acide est étendu, il y aura dissolution des métaux alcalins, de l'aluminium, des métaux du groupe du fer. L'action sera à peine sensible, ou même nulle, sur le plomb, le cuivre, le mercure, l'argent, l'or et le platine. D'une manière générale, une solution concentrée d'acide chlorhydrique se comporte comme le gaz.

M. Berthelot a fait ressortir cette différence d'action exercée par l'acide dissous sur certains métaux suivant qu'il est concentré ou étendu, en remarquant que l'acide concentré devait intervenir dans les réactions comme l'hydracide anhydre, avec sa chaleur de formation propre ($+22^{cal}$), tandis que, avec un acide étendu, dans toutes les circonstances où l'hydrate chlorhydrique est stable, ce dernier intervient avec un dégagement de chaleur supplémentaire de $+17^{cal},4$; il y a eu perte d'énergie par hydratation.

Lorsque l'on fait agir la solution chlorhydrique sur un métal en présence de l'air, l'oxygène de l'air peut intervenir dans la réaction. Ainsi le cuivre est lentement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré à la température ordinaire avec formation de sous-chlorure de cuivre (Cu^2Cl). En présence de l'oxygène, il se produit un oxychlorure CuO,CuCl qui, réagissant sur l'acide chlorhydrique en excès, donne du protochlorure et de l'eau :

$$CuO,CuCl + HCl = 2CuCl + HO.$$

En présence d'un excès de cuivre, il se reforme du sous-chlorure et le même cycle de réactions peut être de nouveau parcouru.

Action de l'acide chlorhydrique sur les composés oxygénés. — L'acide chlorhydrique réagit sur un oxyde métallique en donnant, en général, un chlorure correspondant, par sa formule, à l'oxyde réagissant, pourvu que ce chlorure soit stable dans les conditions de l'expérience :

Ainsi,
$$KO,HO + HCl = KCl + 2HO$$
$$Fe^2O^3 + 3HCl = Fe^2Cl^3 + 3HO.$$

L'acide chlorhydrique en solution étendue et les solutions étendues des oxydes alcalins ou terreux, et les oxydes métalliques précipités se combinent avec un dégagement de chaleur très voisin de ceux que donne un acide monobasique fort, tel que l'acide azotique.

Ainsi, à 15°, les bases étant en solutions étendues et les solutions acides faites à 1 éq. pour 2 litres, on a (Berthelot, Thomsen) :

	HCl	AzO^6H
NaO	13^{cal}, 7	13^{cal},7
KO	13, 7	13, 8
AzH^3	12, 45	12, 5
CaO	14, 0	13, 9
BaO	13, 85	13, 9
SrO	14, 0	13, 9

Ces nombres varient d'ailleurs avec la dilution et la température de la réaction. On trouvera le tableau complet de ces données thermiques dans l'*Essai de mécanique chimique* de M. Berthelot, I, p. 384.

La réaction $MO + HCl = MCl + HO$, qui a lieu entre les corps anhydres, se passe-t-elle aussi entre l'acide et l'oxyde dissous?

Certaines dissolutions de chlorure métallique se comportent comme si l'oxyde et l'hydracide étaient combinés, formant des chlorhydrates d'oxydes MO,HCl. Ainsi, la solution de chlorure de magnésium évaporée perd de l'acide chlorhydrique et il reste un résidu renfermant de la magnésie. Si quelques chlorures (chlorures alcalins, par exemple) ne sont pas décomposés par l'ébullition de leur dissolution, il n'en est pas de même de beaucoup d'autres.

C'est d'ailleurs un fait général que, à une température plus ou moins élevée, soit seule, soit en présence d'un troisième corps susceptible d'entrer en combinaison avec la base, l'eau décompose les chlorures métalliques; il peut y avoir formation intermédiaire d'un oxychlorure (bismuth, antimoine). Le sel marin, le chlorure de potassium ne sont pas décomposés par l'eau à l'ébullition; mais le sel marin, mélangé à de la silice, est décomposé au rouge par la vapeur d'eau (Gay-Lussac et Thénard). Le sesquichlorure de fer et la vapeur d'eau donnent du fer oligiste.

Mais si l'oxyde est un *oxyde singulier*, la réaction sera tout autre.

En présence du bioxyde de baryum et de l'acide chlorhydrique gazeux ou concentré, il y a mise en liberté d'oxygène :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO + O.$$

Si l'acide chlorhydrique est en solution étendue et froide, c'est de l'eau oxygénée qui prend naissance :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Avec le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, il se dégage du chlore :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$$
$$PbO^2 + 2HCl = PbCl + 2HO + Cl$$
$$KO, ClO + 2HCl = KCl + 2HO + 2Cl.$$
$$ClO^5 + 5HCl = 5HO + 6\ Cl.$$
$$KO, ClO^5 + 6HCl = KCl + 6HO + 6Cl.$$

L'acide chlorhydrique dissous ramène à chaud l'acide sélénique et les séléniates au degré inférieur d'oxydation.

Le gaz chlorhydrique agit sur les acides sélénieux et tellureux avec une extrême énergie et se combine avec eux en plusieurs proportions (Ditte).

Lorsqu'on fait passer, sur de l'acide sélénieux anhydre, un courant d'acide chlorhydrique gazeux, le gaz est rapidement absorbé avec un grand dégagement de chaleur et l'acide sélénieux est transformé en un liquide clair, légèrement ambré, qui constitue une combinaison à équivalents égaux des deux acides, SeO^2,HCl. Ce liquide absorbe rapidement l'acide chlorhydrique et se prend en une masse solide jaune clair, cristallisée, de composition $SeO^2,2HCl$.

Ces deux composés se transforment par la chaleur en acide chlorhydrique et acide sélénieux; leur dissociation a été étudiée par M. A. Ditte (Exposé de quelques propriétés générales des corps, p. 210. *Encyclopédie chimique*).

L'acide tellureux absorbe également l'acide chlorhydrique sec avec dégagement de chaleur et se transforme en une masse brun clair, $2TeO^2, 3HCl$. Il faut maintenir le ballon à — 10° pour saturer l'acide tellureux de gaz chlorhydrique.

Une faible élévation de température détruit ce composé et il reste une combinaison nouvelle TeO^2,HCl.

Si on élève davantage la température, il se forme de l'eau et, en opérant à 300° environ, il reste un liquide très foncé, presque noir, qui se solidifie en une masse cristalline $Te^2O^2Cl^2$, décomposable elle-même en acide tellureux et bichlorure de tellure, Te^2Cl^4.

Sulfures. — La décomposition des sulfures par l'acide chlorhydrique est plus facile à effectuer en général que celle des oxydes : s'il s'agit, par exemple, de protosulfures alcalins ou alcalino-terreux, ils seront transformés en protochlorures par l'acide chlorhydrique gazeux ou dissous :

$$BaS + HCl = BaCl + HS.$$

L'acide chlorhydrique concentré attaque, en général, les sulfures des métaux proprement dits; mais, inversement, on sait que dans certaines solutions métalliques étendues, l'hydrogène sulfuré donne un précipité de sulfures.

Il y a là deux réactions inverses entre les mêmes éléments, qui dépendent de la concentration de l'acide chlorhydrique. Tandis que les sulfures d'antimoine, de cuivre, de mercure, d'argent, de plomb, sont attaqués par l'acide chlorhydrique fumant, c'est-à-dire par un acide de concentration supérieure à $HCl + 6,5H^2O^2$, les solutions étendues des chlorures de ces métaux sont précipitées par l'hydrogène sulfuré; la limite de concentration de l'acide, pour laquelle cette dissolution a lieu, varie avec chacun d'eux et la réaction peut être accompagnée de la formation intermédiaire de chlorosulfures ou sulfhydrates de sulfures.

Cependant, avec le bioxyde de manganèse très divisé et l'acide chlorhydrique froid, le chlore ne se dégage que lentement, comme si le liquide brun foncé qui s'est formé tout d'abord renfermait un perchlorure de manganèse ou un chlorhydrate de perchlorure de manganèse. (Voir *Préparation du chlore.*)

Avec l'oxyde puce de plomb PbO^2, introduit, par petites portions, dans de l'acide chlorhydrique refroidi par un mélange de glace et de sel, Millon a constaté qu'il ne se dégageait pas de chlore; la liqueur prend une teinte jaune foncé et il

se forme un dépôt abondant de chlorure de plomb. Millon admettait la production, dans cette expérience, d'un bichlorure d'hydrogène.

M. Ditte a obtenu le même résultat que Millon en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de chlorure de plomb ; il se dépose du chlorure de plomb et la solution, étendue d'eau, se comportant comme les solutions perchlorurées obtenues avec le bioxyde de manganèse, abandonne du peroxyde de plomb hydraté. On est conduit à admettre qu'il s'est formé, dans cette dissolution, un chlorhydrate perchloruré de plomb dissociable.

Les oxydes métalliques acides réagissent sur l'acide chlorhydrique, avec mise en liberté de chlore; tel sera le cas des acides chromique, manganique, permanganique et leurs sels :

$$2(CrO^3) + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6HO + 3Cl$$
$$KO,2CrO^3 + 7HCl = Cr^2Cl^3 + KCl + 7HO + 3Cl.$$

Avec le bichromate de potasse, il y a formation intermédiaire d'un composé mixte $KCl,2CrO^3$, lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique concentré dans une solution bouillante de bichromate de potasse (Péligot) :

$$KO,2CrO^3 + HCl = KCl,2CrO^3 + HO.$$

L'acide sulfurique réagissant sur un mélange de sel marin et de bichromate de potasse, fondus ensemble, dégage de l'acide chlorochromique CrO^2Cl, décomposable par l'eau en acide chlorhydrique et acide chromique.

L'acide azotique, les composés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode, brûlent également l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, avec mise en liberté de chlore ou formation intermédiaire d'oxychlorures.

Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique constitue l'*eau régale*, et un tel mélange dissout l'or et le platine, en formant des chlorures correspondants. Dans cette réaction des acides chlorhydrique et azotique, il se dégage des composés volatils (Baudrimont et Gay-Lussac) qui seront étudiés en détail :

L'acide chloro-azoteux, AzO^2Cl.

L'acide chlorohypoazotique, AzO^2Cl^2.

L'acide hypoazotique liquide, et refroidi, et l'acide chlorhydrique gazeux forment également deux composés AzO^4Cl et AzO^2Cl (acide chloro-azoteux), l'un bouillant à + 5°, l'autre à — 5° (Müller).

Avec les composés oxygénés du chlore, il se dégage du chlore :

$$ClO + HCl = HO + 2Cl.$$

Voir la discussion détaillée de ces réactions dans l'*Essai de Mécanique chimique de M. Berthelot*, II, page 552.

Les polysulfures alcalins dissous sont transformés par l'acide chlorhydrique en chlorures, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. Avec le bisulfure de calcium ou les sulfures plus sulfurés, on admet qu'il se forme du bisulfure d'hydrogène ou peut-être des composés plus riches en soufre :

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2.$$

Cette réaction serait analogue à celle qui se produit entre le bioxyde de baryum et le même hydracide :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$$

Action sur les chlorures. — Chlorhydrates de chlorures. — L'acide chlorhydrique forme avec les chlorures des composés doubles, des chlorhydrates de chlorures. On connaît les combinaisons cristallisées :

$$Au^2Cl^3, HCl.$$
$$PtCl^2, HCl.$$
$$Bi^2Cl^3, 3HCl$$
$$Sb^2Cl^3, 3HCl.$$

décomposables par l'eau.

On obtient un chlorhydrate de chlorure de cadmium CdCl, HCl + 7HO (Berthelot) par l'action prolongée d'un courant de gaz chlorhydrique sur une solution, saturée à froid, de chlorure de cadmium. Les cristaux perdent de l'acide chlorhydrique à l'air, deviennent ternes et opaques. La réaction CdCl + HCl + 7HO liquide, dégage $20^{cal},1$.

L'accroissement de solubilité de certains chlorures dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique paraît lié à la formation de ces composés acides.

L'acide chlorhydrique agit, en effet, de deux façons bien différentes sur les solutions des chlorures métalliques : il augmente la solubilité des uns, diminue celle des autres.

Dans la première catégorie se place le chlorure de mercure HgCl, et l'accroissement de solubilité est lié à la formation d'un chlorhydrate de chlorure. Si l'on verse une solution concentrée d'acide chlorhydrique sur du chlorure de mercure pulvérulent, celui-ci se prend en masse compacte avec élévation de température; par refroidissement, la solution donne de belles aiguilles du composé HgCl, HCl.

Ce corps existe encore, en partie dissocié, dans les solutions étendues [1] (Ditte).

Le chlorure d'argent, insoluble dans l'eau, se dissout au contraire dans les liqueurs chargées d'acide chlorhydrique, et la solubilité croît avec la concentration [2].

Elle croît aussi avec la température, et, par refroidissement, le chlorure d'argent cristallise; les solutions acides précipitent lorsqu'on les étend d'eau. On n'obtient pas ici de chlorhydrate de chlorure cristallisé; H. Deville avait obtenu un iodhydrate,

$$3AgI, HI + 14HO.$$

Le chlorure de plomb se comporte comme le chlorure d'argent; mais le composé correspondant peut être obtenu avec l'acide iodhydrique :

$$2\,PbI, HI + 2HO.$$

En général, l'action exercée par les hydracides sur les autres halogènes est inverse

1. La chaleur de formation des sels haloïdes acides du mercure a été déterminée par M. Berthelot. *Comptes rendus*, XCIV, 604.

2. Voir à propos de la solubilité du chlorure d'argent et du sous-chlorure de mercure dans l'acide chlorhydrique, le travail de MM. Ruyssen et Eugène Varenne. *Comptes rendus*, XCII, 524, 1161, 1459.

de celle que l'élément exercerait. Ainsi le chlore déplace le brome et l'iode des bromures et des iodures, le brome déplace l'iode des iodures. Mais l'acide iodhydrique déplacera l'acide chlorhydrique des chlorures, l'acide bromhydrique de quelques bromures.

Ces réactions, faciles à mettre en évidence en faisant réagir l'acide iodhydrique gazeux ou dissous sur les chlorures d'argent, de mercure, de plomb, présentent un grand intérêt au point de vue de l'analyse. Elles seront examinées en détail lorsqu'on étudiera l'acide iodhydrique.

Cependant, dans certaines circonstances étudiées par M. Berthelot, la réaction inverse est possible. Ainsi la transformation des bromure et iodure d'argent en chlorure vers 700° par l'action du gaz chlorhydrique a été signalée par M. Hautefeuille. Même réaction avec les iodures de mercure, de plomb et d'ammonium.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans les dissolutions des chlorures de calcium, de strontium, de magnésium, de cobalt, de nickel, de cuivre, la solubilité de ces chlorures diminue et il se dépose des hydrates inférieurs à ceux que l'on obtient à la même température dans l'eau pure (Ditte).

Les chlorures de potassium, d'ammonium, de baryum, de sodium, de thallium, cristallisent anhydres et leur solubilité devient presque nulle dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique.

On a vu, à propos des hydrates d'acide chlorhydrique, que M. Berthelot avait déterminé la composition du liquide chlorhydrique pour lequel la précipitation de ces derniers chlorures s'effectuait, et l'argument que l'on pouvait tirer de ces faits pour admettre l'existence d'un hydrate chlorhydrique secondaire, voisin de $HCl + 6H^2O^2$.

Les chlorhydrates de chlorures, comme les bromhydrates de bromures, les iodhydrates d'iodures, doivent être rapprochés des fluorhydrates de fluorures, des sulfhydrates de sulfures; ils jouent un rôle important dans la mécanique chimique, en raison de leur chaleur de formation, qui est considérable, et de leur état de dissociation.

Action sur les sels. — L'action exercée par l'acide chlorhydrique sur les sels dépend de la nature de la base, de la nature de l'acide uni à cette base, et des conditions physiques de la réaction.

L'acide chlorhydrique précipite les dissolutions des sels d'argent, de sous-oxyde de mercure, en raison de l'insolubilité presque complète des chlorures correspondants; le chlorure de plomb étant peu soluble dans l'eau froide, la précipitation a lieu également dans les solutions concentrées.

Dans le cas où il n'y a pas formation d'un composé insoluble, le dégagement de chaleur, constaté lors du mélange des dissolutions, permettra souvent de se rendre compte s'il y a eu réaction ou non, si la réaction est complète ou incomplète. On trouvera sur ce sujet, trop vaste pour être abordé ici, de nombreuses et importantes observations dans l'*Essai de mécanique chimique* de M. Berthelot et dans divers mémoires de M. Thomsen.

Il est cependant un cas qui présente un intérêt tout particulier, celui où les acides chlorhydrique et sulfurique sont opposés à une même base.

On a vu, en effet, que l'on préparait l'acide chlorhydrique en faisant réagir l'acide sulfurique sur un chlorure. La réaction inverse peut cependant être obtenue;

en présence de l'eau il y aura partage (Thomsen, Berthelot) de la base entre les deux acides par suite de la formation intermédiaire d'un bisulfate. Mais la réaction est particulièrement intéressante quand elle a lieu par voie sèche.

Les sulfates alcalins et alcalino-terreux, chauffés dans un tube de platine à une température comprise entre le rouge obscur et le rouge cerise, de 700° à 900°, ont été transformés complètement en chlorures et il s'est dégagé un mélange d'oxygène, d'acide sulfureux et d'acide sulfurique qui, en très grande partie, n'avait pas été dissocié (Boussingault).

Hensgen a étudié l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les sulfates.

Le sulfate de potasse est décomposé complètement au-dessus de 360° par l'acide chlorhydrique gazeux.

Le sulfate de soude anhydre n'est attaqué qu'à une température très élevée, mais le sulfate $NaO,SO^3 + 10HO$ l'est à la température ordinaire.

Avec le sulfate de cuivre anhydre il paraît se former $CuOSO^3 + HCl$; le sel brunit, perd son état pulvérulent et paraît humide. — Le produit exposé à l'air sec régénère le sulfate anhydre; pas d'attaque à température élevée. Le sulfate de cuivre à 5 équivalents d'eau est complètement transformé en chlorure qui se sépare en cristaux à 2 équivalents d'eau.

Le sulfate de mercure légèrement chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique absorbe ce gaz avec dégagement de chaleur et donne naissance à une matière fusible et volatile sans décomposition $HgO,SO^3 + HCl$ (Ditte).

Une autre réaction de l'acide chlorhydrique présente un grand intérêt pratique : c'est l'attaque du verre à la température du rouge sombre, avec formation de chlorures fixes et de chlorures volatils, et d'eau par conséquent. Dans les méthodes analytiques où on emploiera l'acide chlorhydrique à l'état gazeux, dans les réactions effectuées en tube scellé, il y aura lieu de tenir compte de cette attaque du verre, et certaines réactions, réputées inexplicables, cesseront de l'être quand on fera intervenir, dans la discussion de l'expérience, les corps ainsi produits qui, bien qu'ils soient en petite quantité, n'en ont pas moins une action propre qui peut suffire à intervertir le sens d'une réaction.

Action sur les composés hydrogénés. — Le gaz chlorhydrique et le gaz ammoniac se combinent directement, à volumes égaux, pour donner un composé solide, le chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^3,HCl. Si l'on introduit, par exemple, dans une éprouvette bien sèche, sur la cuve à mercure, successivement volumes égaux des deux gaz, le mercure remplit instantanément l'éprouvette et les parois se recouvrent d'un enduit blanc pulvérulent de sel ammoniac.

Les solutions des deux gaz abandonnées dans des vases ouverts à peu de distance l'un de l'autre, donnent des fumées blanches de sel ammoniac.

L'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3 et le gaz chlorhydrique ne se combinent que que sous pression ou par abaissement de température. Volumes égaux des deux gaz comprimés vers 20 atm. à + 14°, dans l'appareil de Cailletet, forment un corps solide cristallin. La combinaison se produit également à — 30° sous la pression de l'atmosphère (Ogier).

On n'a pu obtenir, par ces mêmes procédés, de combinaison solide de l'hydrogène arsénié et du gaz chlorhydrique.

Acide chlorhydrique liquide. — On connaît peu de chose des propriétés chimiques de l'acide chlorhydrique liquéfié.

Gore (*Philosophical Mag.* (4) XXIX, p. 541) dit qu'il est sans action sur le magnésium, le zinc, le fer, la chaux, les sulfures métalliques et quelques carbonates. — Le potassium, le sodium, l'étain et le plomb s'y dissoudraient sans dégagement de gaz.

ROLE MINÉRALISATEUR DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Ces deux réactions inverses, qui peuvent se produire dans les mêmes conditions de température, décomposition de l'acide chlorhydrique par les oxydes, et des chlorures par la vapeur d'eau, permet d'expliquer la cristallisation de quelques oxydes métalliques par l'acide chlorhydrique gazeux à haute température, et le rôle d'*agent minéralisateur* que joue cet hydracide et que H. Sainte-Claire Deville a si nettement mis en évidence.

Un grand nombre d'oxydes amorphes, chauffés au rouge dans un courant très lent d'acide chlorhydrique, cristallisent sur place ou avec transport apparent dans les parties moins fortement chauffées de l'appareil. L'acide chlorhydrique ne subit aucune décomposition sensible et des traces de cet acide suffisent à la transformation d'une masse indéfinie de matière. C'est le caractère de ces substances que H. Sainte-Claire Deville a appelées agents minéralisateurs[1], tels que l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, l'acide fluosilicique, et qui se rencontrent dans les émanations volcaniques à côté des matières minérales qu'ils ont servi à faire cristalliser.

Ainsi le sesquioxyde de fer amorphe donne un fer oligiste cristallisé avec toutes les formes et les irisations des cristaux de l'île d'Elbe; l'oxyde d'étain a été obtenu en cristaux à base carrée avec toutes les formes de l'étain des filons; la magnésie amorphe se transforme en *périclase;* un mélange de magnésie et d'oxyde de fer donne la *martite* des volcans. Le protoxyde de manganèse donne de beaux cristaux verts très brillants. Par cette méthode, M. Debray a fait cristalliser l'acide tungstique et le tungstate de fer sous la forme du *wolfram*. M. Hautefeuille a obtenu le *rutile* en cristaux mesurables.

Mais par cette méthode on ne peut obtenir le *corindon.* L'acide chlorhydrique est, en effet, sans action sur l'alumine calcinée, aussi bien que sur le sesquioxyde de chrome.

FORMATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

1° *Combinaison du chlore et de l'hydrogène.* — On a vu que l'acide chlorhydrique résultait de la combinaison directe du chlore et de l'hydrogène sous l'influence de la lumière solaire, de la chaleur, ou en présence du charbon. (Voir *Chlore*).

2° *Action du chlore sur les composés hydrogénés des métalloïdes et les matières organiques.* — Les réactions du chlore sur l'eau et l'hydrogène sulfuré donnent de

1. Henri Sainte-Claire Deville. Du mode de formation de la topaze, du zircon, et de certains Minéraux oxydés et sulfurés. *Comptes rendus*, LII, p. 780, et LIII, p. 161.

l'acide chlorhydrique; il en est de même de la décomposition des carbures d'hydrogène par le chlore sous l'action de la chaleur.

Lorsqu'il y a substitution du chlore à l'hydrogène des matières organiques, il y a simultanément formation d'acide chlorhydrique. Ainsi, par exemple :

$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2HCl^3 + HCl.$$

3° *Décomposition, par l'eau, des chlorures de métalloïdes et de quelques chlorures métalliques.* — Tous les chlorures ou oxychlorures des métalloïdes sont décomposés par l'eau; il en résulte de l'acide chlorhydrique qui reste en dissolution et un acide oxygéné correspondant, dans le cas le plus général, par sa formule, au composé chloré.

Ainsi, les trichlorure et pentachlorure de phosphore, l'oxychlorure de phosphore, le trichlorure d'arsenic, donneront les acides phosphoreux, phosphorique et arsénieux :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl$$
$$PhCl^5 + 8HO = PhO^5,3HO + 5HCl$$
$$PhCl^3O^2 + 6HO = PhO^5,3HO + 3HCl$$
$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

Les réactions seraient analogues avec les chlorures de bore et de silicium. Quelques chlorures métalliques sont également décomposés, par l'eau, à la température ordinaire, avec formation intermédiaire d'oxychlorures, notamment les chlorures d'antimoine et de bismuth.

Le chlorure de magnésium, le chlorure d'aluminium se dissolvent dans l'eau froide et, lorsqu'on évapore la dissolution, il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'oxyde reste comme résidu.

C'est ainsi que la réaction de la vapeur d'eau sur un mélange de chlorure de magnésium et de bioxyde de manganèse a été proposée pour la préparation industrielle du chlore.

4° *Action de l'acide sulfurique sur un chlorure métallique.* — La réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium est utilisée dans les laboratoires pour la préparation de l'acide chlorhydrique; dans l'industrie, la transformation du sel marin en sulfate de soude produit d'énormes quantités de gaz chlorhydrique que les fabricants doivent condenser.

La préparation industrielle de l'acide chlorhydrique sera étudiée en détail dans la partie technologique de cette Encyclopédie. (Tome V, deuxième fascicule. Application de la chimie inorganique, par M. Sorel.) Il ne sera question ici que de la préparation soit du gaz, soit de la dissolution, dans les laboratoires.

PRÉPARATION.

Le gaz chlorhydrique est obtenu par la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin. — A basse température, il se forme du bisulfate de soude, et la moitié seulement du sel marin sera décomposée, si on fait réagir les deux corps à équivalents égaux :

$$2NaCl + S^2O^6,H^2O^2 = NaCl + NaO,HO,S^2O^6 + HCl.$$

Le dégagement de gaz, tumultueux au début, se ralentit et la masse devient

pâteuse. Si la réaction doit être effectuée dans des vases ne pouvant supporter une température élevée, il convient de mettre un excès d'acide sulfurique :

$$NaCl + S^2O^6,H^2O^2 = NaO,HO,S^2O^6 + HCl.$$

Mais si on poussait la température au rouge, le bisulfate formé tout d'abord réagirait sur le sel non décomposé et, comme résidu, il resterait du sulfate neutre :

$$2NaCl + S^2O^6,H^2O^2 = 2NaO,S^2O^6 + 2HCl.$$

C'est dans ces dernières conditions plus économiques que l'onopère dans l'industrie.

Avec le sel marin cristallisé, la réaction est violente, la masse se boursoufle ; on évite cet inconvénient en se servant de sel marin fondu, compact par conséquent, et grossièrement concassé.

Le sel est introduit dans un ballon (fig. 136), dans lequel on verse un excès d'acid sulfurique. Le ballon porte un tube en S et un tube de dégagement qui amène le gaz sur la cuve à mercure. Il est nécessaire de chauffer vers la fin de l'opération.

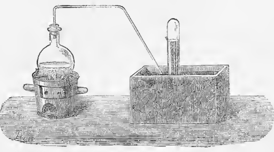


Fig. 136.

La méthode précédente peut être modifiée, de façon à opérer constamment à la température ordinaire et à disposer d'un appareil producteur de gaz chlorhydrique, lorsqu'on en a fréquemment besoin dans les analyses.

Dans un grand flacon tubulé, on introduit du sel marin fondu, puis de l'acide chlorhydrique concentré du commerce, de manière que le flacon soit à moitié rempli.

Une des tubulures porte un tube à entonnoir terminé à sa partie inférieure par un tube effilé recourbé verticalement ; c'est par ce tube à entonnoir que l'on introduit l'acide sulfurique par petites portions. Le gaz se lave dans un petit flacon de Woolf contenant de l'eau et se dessèche dans des éprouvettes renfermant de la ponce sulfurique ou du chlorure de calcium. Quand on verse l'acide sulfurique, au début, il se produit un dégagement rapide de gaz qui chasse l'air des appareils. puis, peu à peu, le sel marin s'attaque à la température ordinaire et, à partir de ce moment, le courant de gaz est facile à régler.

On peut également préparer le gaz chlorhydrique en faisant arriver, dans la solution commerciale, de l'acide sulfurique concentré.

On se servira d'un grand ballon rempli au tiers environ d'acide commercial. Le bouchon porte un tube terminé par un entonnoir à robinet par lequel on fera arriver un courant lent d'acide sulfurique qui, s'emparant de l'eau, déplace peu à peu le gaz chlorhydrique ; il sera bon d'adapter au ballon un tube de sûreté en S. Le gaz

sera desséché sur du chlorure de calcium ou de la ponce sulfurique, avant d'être recueilli sur le mercure.

Lorsque l'acide sulfurique atteint la densité 1,566, le dégagement gazeux s'arrête et le liquide ne contient plus que 0,32 pour 100 d'acide chlorhydrique (Hofmann).

Ces procédés sont applicables à la préparation de la dissolution chlorhydrique, que l'on emploie beaucoup plus fréquemment que le gaz dans les laboratoires.

La dissolution pourra être effectuée dans un appareil de Woolf.

Le premier flacon ne renfermera qu'une petite quantité d'eau, destinée à arrêter l'acide sulfurique entraîné. Le tube qui amène le gaz dans chaque flacon ne plongera que d'une petite quantité dans le liquide, car la solution chlorhydrique est plus dense que l'eau.

La dissolution du gaz dans l'eau, étant accompagnée d'une élévation notable de température, il faut refroidir le liquide, entourer les flacons de glace, si on verse une dissolution concentrée.

Dans l'industrie, la transformation du sel marin en sulfate de soude produit d'énormes quantités d'acide chlorhydrique que l'on condense dans l'eau; cette dissolution est livrée à bas prix au commerce, et on n'a généralement pas intérêt, si ce n'est dans des cas spéciaux, quand on tient à l'avoir parfaitement pure, à préparer dans les laboratoires la solution chlorhydrique. On indiquera d'ailleurs ultérieurement les divers procédés que l'on peut employer pour purifier la dissolution commerciale.

ESSAI DE L'ACIDE COMMERCIAL

La solution chlorhydrique, telle que l'industrie la livre au commerce, ne contient que 30 à 32 pour 100 d'acide et marque 20° à 21° Baumé, le plus souvent même 19°.

Mais cet acide est impur. Il peut renfermer :

1° De l'acide sulfurique entraîné;

2° De l'acide sulfureux provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur les cuvettes en fonte ou les matières organiques du sel. Pendant la seconde période de la préparation, alors qu'il faut élever la température pour décomposer le bisulfate de soude, il se volatilise de l'acide sulfurique anhydre qui se décompose partiellement en acide sulfureux et oxygène.

3° Des traces de chlore. — La présence de ce dernier élément est incompatible avec celle de l'acide sulfureux.

4° De l'arsenic, que l'on rencontre en proportions notables depuis que l'on utilise les pyrites pour la préparation de l'acide sulfurique ;

5° Du chlorure de fer ;

6° Les sels de l'eau ordinaire qui a servi à condenser le gaz chlorhydrique.

On décèle la présence de l'acide sulfurique en versant, dans l'acide *étendu*, du chlorure de baryum qui donne un précipité blanc de sulfate de baryte. Ce précipité ne doit pas disparaître lorsqu'on augmente la dilution de la liqueur.

Si, à la liqueur débarrassée de l'acide sulfurique, on ajoute une petite quantité d'une matière oxydante (acide nitrique, chlore), on oxydera l'acide sulfureux, et le chlorure de baryum précipitera de nouveau. On peut reconnaître encore la présence

de l'acide sulfureux au moyen du zinc. Si l'acide chlorhydrique renferme de l'acide sulfureux, il se formera de l'hydrogène sulfuré, qu'il est facile de déceler en faisant passer le gaz dans une solution d'acétate de plomb qui noircira. C'est une des réactions les plus sensibles pour déceler la présence de l'acide sulfureux, surtout lorsqu'il y a un grand excès d'acide chlorhydrique.

On peut encore ajouter à l'acide une solution de protochlorure d'étain, ou quelques cristaux de cette matière. Il se forme au bout d'un certain temps, si l'acide chlorhydrique renferme de l'acide sulfureux, un précipité jaune, puis brun, de sulfure d'étain.

Si l'acide chlorhydrique est jaune, cela peut tenir à la présence du fer ou à des matières organiques. Après avoir sursaturé par l'ammoniaque, si on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, il se produira une coloration ou un précipité noir dans le cas du fer.

La présence du chlore peut gêner dans certaines réactions, notamment si l'on doit évaporer une liqueur chlorhydrique dans un vase en platine. Le chlore est d'ailleurs incompatible avec l'acide sulfureux, et l'acide chlorhydrique en renferme rarement. Si, à la liqueur étendue, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium amidonné, une coloration bleue indiquera la présence du chlore.

L'acide arsénieux est une des impuretés dont il importe le plus de reconnaître la présence. En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, un précipité jaune (sulfure d'arsenic) décèlera la présence de l'acide arsénieux.

Bettendorf ajoute du protochlorure d'étain à l'acide à essayer et chauffe à 90 degrés. Si l'acide renferme de l'acide arsénieux, il se formera un précipité brun d'arsenic, ou une coloration brune si le liquide n'en contient que des traces.

PURIFICATION.

Un acide chlorhydrique pur doit être incolore et ne donner aucune indication aux réactifs ci-dessus; de plus, le liquide évaporé à sec ne doit laisser aucun résidu.

Le meilleur moyen de s'en procurer est de le préparer directement avec le sel marin et l'acide sulfurique pur, préparé par la combustion du soufre, et, par conséquent, non arsenical.

Il y a intérêt cependant, lorsqu'on veut disposer d'assez grandes quantités d'acide pur, à purifier l'acide commercial, si abondant et que l'industrie fournit à un prix peu élevé. Un grand nombre de procédés ont été proposés à cet effet.

S'agit-il d'un acide renfermant de petites quantités d'acide sulfureux, Gay-Lussac ajoutait à l'acide à purifier, par petites portions, du bioxyde de manganèse en poudre très fine. — Il se forme ainsi du chlore qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique et détruit les matières organiques. En essayant de temps en temps le liquide au sulfate d'indigo, on reconnaissait le moment où le chlore se trouvait en excès. En chauffant l'acide légèrement, le chlore était éliminé ; à la distillation, il se trouverait d'ailleurs dans les premières portions recueillies, que l'on doit mettre à part.

Pour enlever l'acide arsénieux et faire passer l'acide sulfurique à l'état de com-

binaison fixe, on ajoute au liquide quelques fragments de sulfure de baryum ; il se forme un précipité de sulfure d'arsenic et de sulfate de baryte. — On laisse reposer, on décante, et enfin on distille. Le chlorure de fer n'est pas volatil à la température à laquelle le liquide est porté, il restera dans la cornue. On met une petite quantité d'eau dans le récipient pour condenser l'acide chlorhydrique gazeux qui se dégage au début de la distillation.

M. Houzeau, pour préparer un acide faible, fait bouillir l'acide arsénifère du commerce jusqu'à ce qu'il soit réduit aux $\frac{2}{5}$ du volume primitif ; il se dégage de l'acide chlorhydrique gazeux et tout l'arsenic est éliminé à l'état de chlorure d'arsenic volatil. Au début de l'opération, le liquide bout vers 85 degrés et, quand tout le gaz en excès s'est dégagé, l'hydrate distille vers 110 degrés. En opérant dans un appareil distillatoire en verre et en mettant à part le premier tiers, on recueille ensuite un liquide qui peut être considéré comme pur.

On peut se procurer un acide fumant non arsénifère en distillant, sans atteindre la température d'ébullition, sur un bain de sable chauffé au gaz, de l'acide chlorhydrique commercial additionné de chlorate de potasse ($0^{gr},1$ par litre) et placé dans une cornue dont le col se rend simplement dans un ballon contenant un peu d'eau. En réglant la chaleur de manière à ne pas amener l'ébullition de l'acide, la partie qui distille n'est pas arsenicale. Il est possible de distiller ainsi les quatre cinquièmes du liquide ; on recharge la cornue sans la vider ; on élimine le chlore en ajoutant quelques centigrammes de limaille de fer et on pourrait soumettre de nouveau à la distillation, si la présence du chlorure de fer dans le liquide était un inconvénient. M. Houzeau a indiqué une disposition expérimentale qui permet d'obtenir l'acide fumant débarrassé d'arsenic et non chloré. L'appareil se compose d'une fiole à fond plat, de six litres de capacité, dans laquelle on verse trois litres d'acide arsénifère additionné de $0^{gr},5$ de chlorate de potasse. Le bouchon de la fiole porte un tube plus large, effilé à sa partie inférieure qui descend jusqu'au bas du col du ballon, renfermant du cuivre en tournure fortement tassé et faisant office d'allonge verticale. C'est en traversant une colonne de cuivre qui se trouve chauffée dans sa partie inférieure par la vapeur, que le gaz acide se débarrasse de son chlore et vient se dissoudre dans une petite quantité d'eau refroidie. On fait arriver par le tube à entonnoir un filet continu d'acide chlorhydrique préalablement additionné de chlorate de potasse ($0^{gr},1$ par litre) ; on maintient ainsi constamment le chlore en excès dans le ballon pour éviter la décomposition de l'acide arsénique. Quand l'opération a été bien conduite, l'acide recueilli dans le récipient ne renferme ni arsenic, ni chlore. Il est facile d'obtenir ainsi, en trois heures, un litre et demi d'acide fumant en opérant sur 5 litres d'acide de commerce à 21 degrés B. L'acide renferme cependant quelquefois un peu de fer.

M. Engel a proposé un procédé de purification fondé sur la réduction de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique par l'acide hypophosphoreux. On ajoute à l'acide 4 à 5 grammes d'hypophosphite de potasse par litre ; au bout de quelque temps l'acide jaunit, puis brunit, un précipité se dépose. Lorsque le liquide s'est clarifié, on décante et on distille. On peut pousser la distillation presque jusqu'à siccité et le résidu, riche encore en hypophosphite, peut servir à une nouvelle opération. Il n'y a pas à craindre ici la présence du chlore.

M. Zettnow additionne l'acide brut de densité 1,16, qui doit être exempt de fer, d'un peu d'eau de chlore ou d'une solution de chlorure de chaux pour oxyder la petite quantité d'acide sulfureux que l'acide peut renfermer, jusqu'à ce que l'iodure de potassium amidonné soit bleui. On ajoute 50 grammes de chlorure d'étain du commerce à 10 à 12 kilogr. d'acide, on agite et on abandonne le tout à une température de 30 à 35°. L'arsenic se sépare et la clarification se fait en 24 heures. On distille après addition d'un peu de sel ordinaire et de sable pour régulariser l'ébullition. L'acide distillé peut cependant renfermer de l'étain. Dans ce procédé de purification, comme dans celui qui a été indiqué par Engel, il est absolument indispensable d'éliminer du liquide soumis à la distillation toute trace d'arsenic, qui, transformé en chlorure, se retrouverait dans le récipient. Il serait donc préférable de filtrer le liquide décanté sur de l'asbeste.

La méthode suivante, due à Duflos, donne de bons résultats :

L'acide ramené à la densité 1,13 est mélangé avec un peu de bioxyde de manganèse et abandonné au contact de larges lames brillantes de cuivre, à la température de 30°. On enlève les lames au bout de quelques jours, on les nettoie, et on les remet dans l'acide pendant un jour et demi. Enfin, on distille en mettant quelques lames de cuivre dans la cornue.

On peut encore, comme l'a proposé M. Dietz, traiter simplement l'acide chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré ; après l'avoir réduit à la densité de 1,14, on fait passer dans la liqueur un courant prolongé d'hydrogène sulfuré; on filtre le lendemain et on distille. On change le récipient dès que l'acide distillé ne renferme plus d'hydrogène sulfuré.

COMPOSITION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Cette composition peut être déterminée par la synthèse et par l'analyse.

1° *Synthèse.* — La synthèse a été effectuée par Gay-Lussac et Thénard (*Recherches physico-chimiques*, II, p. 128). Un flacon bien sec a été rempli de chlore par

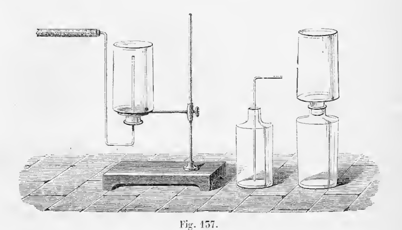


Fig. 157.

déplacement (fig. 157). Dans le goulot du flacon pouvait s'engager le col d'un autre flacon d'égale capacité et, afin d'obtenir une fermeture hermétique, les deux goulots avaient été usés l'un dans l'autre, à l'émeri. Après avoir été rempli d'hydrogène sur la cuve à mercure, le second flacon a été adapté au premier et les deux vases lutés avec du mastic fondu. Le mélange a été exposé d'abord à la lumière diffuse pendant deux ou trois jours, puis à la lumière directe pendant une heure ou deux. Le gaz s'est décoloré peu à peu et, lorsque l'atmosphère du flacon fut devenue incolore, l'appareil a été ouvert sur le mercure. Le gaz ne renfermait plus trace de chlore, car le mercure n'était pas attaqué; il était absorbé complètement par l'eau, sauf quelques bulles d'air.

Les deux gaz s'étaient donc combinés à volumes égaux sans condensation.

La densité du gaz chlorhydrique est égale, en effet, à la demi-somme des densités du chlore et de l'hydrogène :

$$\frac{2,448 + 0,069}{2} = 1,258;$$

nombre très voisin de la densité fournie par l'expérience.

2° *Par l'analyse.* — On décompose l'acide chlorhydrique gazeux par le potassium dans une cloche courbe (fig. 158). La réaction qui commence à la température ordinaire doit être terminée en chauffant légèrement le métal avec une lampe à alcool.

Il reste un volume d'hydrogène égal à la moitié de l'acide primitivement introduit dans la cloche. La même réaction a lieu avec le sodium.

Ici encore, si, de la densité	1,2470	de l'acide chlorhydrique
on retranche	0,0546	demi-densité de l'hydrogène,
il reste	1,2124	

qui, multiplié par 2, donne 2,424, nombre très voisin de la densité du chlore.

L'électrolyse de la solution chlorhydrique permet également de montrer que le gaz résulte de la combinaison des deux gaz chlore et hydrogène à volumes égaux. Mais on ne peut se servir, à cet effet, d'électrodes en platine que le chlore dissoudrait; il faut faire usage d'électrodes en charbon de cornue.



Fig. 158.

M. A.-W. Hofmann a décrit un voltamètre de forme particulière qui permet d'effectuer élégamment cette démonstration (fig. 159) : trois tubes verticaux sont réunis à leur partie inférieure par un tube de quelques centimètres de long et placé horizontalement. Le tube central porte une boule à sa partie supérieure; les deux tubes latéraux, d'un diamètre de $0^m,15$ environ et d'une longueur de $0^m,46$, sont

fermés, à leur partie supérieure, par un robinet en verre. A la partie inférieure, ces deux tubes sont munis chacun d'un bouchon traversé par un petit tube de verre à l'intérieur duquel, noyée dans du mastic, pénètre l'électrode en charbon de cornue, qui fait saillie aux deux extrémités et est enveloppée, dans la partie moyenne, d'un fil de platine qui servira à établir la communication avec la pile (6 à 8 éléments Bunsen).

Au début de l'expérience, les deux tubes sont remplis d'une solution de sel marin additionnée de 1/10 d'acide chlorhydrique concentré. Les robinets étant ouverts, on fait passer le courant pendant quelque temps, puis on ferme les robinets; le liquide est refoulé dans le tube central et les gaz s'accumulent, à volumes égaux, dans les deux éprouvettes.

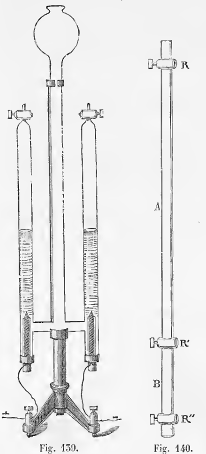


Fig. 139. Fig. 140.

Une autre méthode, fondée sur la décomposition de l'acide chlorhydrique gazeux à la température ordinaire, par l'amalgame de sodium, a été indiquée par A. W. Hofmann[1]. Un tube de verre de 1 mètre de long est terminé à ses deux extrémités par deux robinets de verre (fig. 140), et partagé, par un robinet intermédiaire, en deux compartiments très inégaux A et B qu'on remplit complètement d'un amalgame de sodium (1 de sodium pour 250 de mercure). Fermant R'' et ouvrant R', on laisse cet amalgame au contact du gaz pendant quelques minutes, puis on le fait passer de nouveau dans le compartiment B. On le remplit par du mercure destiné à enlever les dernières traces d'amalgame qui souillent les parois du tube et, après avoir rempli d'eau l'espace B, on mesure le gaz sur une cuve à eau. On peut faire passer une partie du gaz dans le petit compartiment et constater, en l'enflammant, que c'est de l'hydrogène.

Il résulte des expériences précédentes que, si l'on admet que l'acide chlorhydrique est formé d'équivalents égaux des deux gaz hydrogène et chlore, sa formule sera HCl, son équivalent en volume 4, l'équivalent en volume du chlore égal à celui de l'hydrogène, c'est-à-dire égal à 2. L'équivalent du chlore sera le poids de ce métalloïde qui se combine avec un poids d'hydrogène égal à 1, et le poids atomique sera représenté par le même nombre que l'équivalent. Enfin, l'équivalent et le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique seront représentés par le même nombre.

1. Hofmann. Expériences de cours. *Deutsche Chemische Gesellschaft*. XII, 1119.

ÉQUIVALENT DU CHLORE.

La détermination de l'équivalent ou du poids atomique du chlore est intimement liée à celle de l'argent.

Plusieurs méthodes indépendantes les unes des autres, se prêtant un contrôle réciproque, ont été employées successivement par Berzélius, Penny (1839), et MM. de Marignac (1843), Maumené, Stas et Dumas (1860-1865).

Les recherches de MM. Marignac, Stas et Dumas doivent particulièrement fixer l'attention, tant par la diversité des méthodes, la concordance des nombres obtenus, que par l'extrême précision avec laquelle toutes les déterminations ont été effectuées.

Poids équivalent du chlorure de potassium comparé à celui de l'oxygène. — Un poids P de chlorate de potasse, décomposé par la chaleur, fournit un poids p de chlorure. En admettant la réaction

$$KO,ClO^5 = KCl + 6O,$$

le calcul fournit le rapport équivalent de KCl rapporté à 8 d'oxygène :

$$x = 48\ \frac{p}{P - p}$$

D'après

Berzélius	KCl = 74,600
Marignac	= 74,525
Penny	= 74,520
Maumené	= 74,524
Stas	= 74,59

Rapport du poids équivalent du chlorure d'argent à celui de chlorure de potassium. — Le nitrate d'argent étant précipité par un poids p de chlorure de po tassium, on recueille un poids p' de chlorure d'argent :

$$AgO,AzO^5 + KCl = AgCl + KO,AzO^5.$$

Si x est le poids équivalent du chlorure d'argent, on a

$$x = KCl\ \frac{p'}{p}.$$

D'où, pour AgCl,

Berzélius.	143,4
Marignac.	143,35

Rapport du poids moléculaire de l'argent à celui du chlorure de potassium. — On dissout dans l'acide nitrique un poids p'' d'argent pur et on détermine le poids p de chlorure de potassium nécessaire pour précipiter tout l'argent à l'état de chlorure d'argent.

En représentant par x le poids de l'argent correspondant à KCl,

$$x = KCl \frac{p''}{p}$$

Le poids équivalent de l'argent est ainsi déterminé :

Ag = 107,94	Stas.
Ag = 107,91	Marignac.

Synthèse directe du chlorure d'argent. — Du poids équivalent de l'argent, déterminé par la méthode précédente, on déduit aisément, par synthèse directe, le poids équivalent du chlorure d'argent.

100 parties d'argent ont donné en chlorure d'argent :

132,75	Berzélius.
132,75 / 132,84	Marignac.
132.84	Penny.
132,73	Maumené.
132,85	Stas.
132,881	Dumas.

Si, comme l'a fait M. Dumas, on prend 108 pour équivalent de l'argent, le poids de chlorure d'argent, qui contient 108 d'argent, c'est-à-dire son poids équivalent, est donné par la relation :

$$x = 132,881, \frac{108}{100} = 143,511$$

et, l'équivalent du chlore,

$$143,511 - 108 = 35,5$$

L'équivalent du chlorure d'argent, déduit du nombre 132,845 obtenu par M. Stas, est 143,39, et l'équivalent du chlore 143,39 — 107,94 = 35,45.

Analyse du chlorate d'argent. — Comme vérification, M. Stas a analysé le chlorate d'argent en le réduisant à l'état de chlorure par l'acide sulfureux dissous. Le poids moléculaire du chlorure d'argent se trouve ainsi relié directement à celui de l'oxygène.

La moyenne de deux analyses est

$$AgCl = 143,395.$$

D'où, en admettant, d'après les nombres ci-dessus, que 100 d'argent produisent 132,850 de chlorure de ce métal, on trouve

$$Ag = 107,937$$
$$Cl = 35,458$$

En résumé, les moyennes des nombres fournis par les expériences de MM. de

Marignac et Stas, citées plus haut, et d'autres qu'il eût été trop long d'indiquer ici, sont :

	Ag = 107,928	Marignac.
	107,931	Stas.
	107,929	Stas.
Moyenne :	107,93	
	Cl = 35,455	Marignac.
	35,460	Stas.
	35,458	Stas.
Moyenne :	35,457	

Berzélius avait trouvé Cl = 35,47.

En prenant 108 pour équivalent de l'argent, comme l'a fait M. Dumas, l'équivalent du chlore se trouve fixé à 35,5. Ce sont ces deux nombres

Ag = 108
Cl = 35,5

que l'on adopte dans la pratique.

ÉTAT NATUREL.

L'acide chlorhydrique a été signalé d'une façon constante dans les fumerolles qui se dégagent des bouches volcaniques à une certaine période de leur activité, en même temps que quelques chlorures volatils.

Des sources thermales qui prennent leur origine dans les terrains volcaniques renferment de l'acide chlorhydrique libre. Le fait est surtout bien net pour les sources chaudes sortant des volcans des Cordillères. Ces sources acides, comme l'a constaté M. Boussingault (Comptes rendus de l'Académie des sciences, LXXVIII, p. 453, 526, 593), renferment des proportions très notables d'acide chlorhydrique mêlé d'acide sulfurique.

Ainsi, dans un litre d'eau du Rio Vinagre on a dosé :

HCl	1gr,2117	soit	Cl = 1,1784
SO^3	1gr,1000		SO^3,HO = 1,3475.

Le Rio Vinagre, débitant en 24 heures 54,785 mètres cubes d'eau, entraînerait par jour :

HCl	42.150 kilogrammes
SO^3,HO	46.875 —

Soit par an :

HCl	15 millions de kilogrammes.
SO^3,HO	17 — —

La présence des acides chlorhydrique et sulfurique dans ces eaux a été expliquée par M. Boussingault en s'appuyant sur les faits suivants :

Le sel marin est décomposé par la vapeur d'eau en présence des roches siliceuses vers 1300°. A une température plus basse, l'acide chlorhydrique formé réagit sur les sulfates des roches ignées pour donner de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Ces réactions, ajoutées à celles qui avaient été bien antérieurement signalées par Gay-Lussac et Thénard, viennent apporter un solide appui à l'hypothèse ancienne qui attribue l'origine des phénomènes volcaniques à l'infiltration des eaux de la mer jusqu'au contact de la matière en fusion. Cette hypothèse a été soutenue aussi par Gay-Lussac, par Durocher, et enfin plus récemment par Charles Sainte-Claire Deville et M. Fouqué.

La production de substances cristallisées dans les cônes volcaniques anciens ou en activité est liée au dégagement de l'acide chlorhydrique. On a fait ressortir plus haut, d'après H. Sainte-Claire Deville, le rôle *minéralisateur* de l'acide chlorhydrique et le mécanisme de ces cristallisations.

USAGES.

L'acide chlorhydrique produit annuellement, en masses énormes, par l'industrie de la soude, est en majeure partie transformé sur place en chlore destiné à la préparation des chlorures décolorants. La préparation du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'acide carbonique, du protochlorure d'étain, l'extraction de la gélatine des os, etc., en consomment d'assez grandes quantités.

Enfin, dans les laboratoires, c'est un des réactifs les plus fréquemment employés, soit à l'état gazeux, soit surtout en dissolution.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

On admet généralement que la série des composés oxygénés du chlore est formée des cinq composés suivants :

Acide hypochloreux.	ClO
Acide chloreux.	ClO^3
Acide hypochlorique.	ClO^4
Acide chlorique.	ClO^5
Acide perchlorique.	ClO^7

Cependant, remarquons que les formules ClO^5 et ClO^7 représenteraient les acides chlorique et perchlorique anhydres qui n'ont pas encore été obtenus. La série de ces composés, ainsi qu'ils sont formulés, est donc hypothétique, bien qu'on la cite souvent comme un des exemples les plus complets à l'appui de la loi des proportions multiples, et, pour s'en tenir à la réalité des faits, il faudrait la diviser en deux. D'une part les composés anhydres susceptibles de prendre l'état gazeux et dont on ne connaît pas d'hydrates :

$$ClO \quad ClO^3 \quad ClO^4,$$

et c'est à tort que le composé ClO^4 est désigné sous le nom d'acide hypochlorique : d'autre part, les hydrates

$$ClO^5, HO+Aq. \quad ClO^7, HO.$$

Dans la notation atomique[1], on distingue deux séries, la série des *anhydrides* et celle des acides.

SÉRIE DES ANHYDRIDES

Anhydride hypochloreux	$Cl^2\theta$
— chloreux	$Cl^2\theta^3$
Oxyde hypochlorique	$Cl^2\theta^4$
Anhydride chlorique	$Cl^2\theta^5$
— perchlorique	$Cl^2\theta^7$.

Les deux derniers termes, avons-nous dit déjà, sont inconnus.

1. Pour éviter toute confusion entre les symboles, l'oxygène est représenté par $\theta=16$ dans les formules en notation atomique.

SÉRIE DES ACIDES

Acide hypochloreux	$ClΘH$
— chloreux	$ClΘ^2H$
— chlorique	$ClΘ^3H$
— perchlorique	$ClΘ^4H$.

Ici encore les deux premiers termes sont inconnus ; on ne connaît que les chlorites et les hypochlorites, et encore d'une façon fort imparfaite.

Des trois composés gazeux, l'acide hypochloreux est le seul sur les propriétés physiques et chimiques duquel il ne reste aucune incertitude. C'est un composé explosif, formé avec absorption de chaleur à partir des éléments ; il ne peut être obtenu que par voie *indirecte*. La chaleur de formation des acides chloreux et hypochlorique n'a pas été déterminée, mais leur instabilité, l'impossibilité où l'on est de les préparer par la combinaison directe de leurs éléments, permettent d'affirmer qu'ils sont également formés avec absorption de chaleur, et la difficulté de séparer des composés gazeux, mêlés encore aux produits de leur décomposition partielle, explique les incertitudes que présente l'histoire de quelques-uns d'entre eux ; c'est ainsi que l'acide hypochlorique et l'acide chloreux de Millon sont encore bien imparfaitement connus, si tant est que le dernier existe à l'état gazeux. Des chimistes de la valeur de Gay-Lussac, Davy, Millon, ont encore laissé dans l'étude des composés oxygénés du chlore bien des points obscurs, et l'on s'en convaincra en étudiant en détail chacun de ces composés.

Si l'on étudie ces acides au point de vue de leur mode de formation, on voit qu'ils peuvent être considérés comme dérivant tous du plus simple d'entre eux, l'acide hypochloreux.

Ils ont en effet une origine commune, l'action du chlore sur un oxyde dissous ou en présence de l'eau qui donne soit l'acide hypochloreux, soit l'acide chlorique.

Deux réactions fondamentales conduisent à préparer ces oxydes du chlore.

1° On a vu que le chlore, agissant sur une solution alcaline étendue, donnait un chlorure et un hypochlorite :

$$2Cl + 2(KO, HO) = KCl + KO,ClO + 2HO.$$

2° Avec une solution alcaline chaude ou concentrée, le chlore donne au contraire un chlorate et un chlorure :

$$6Cl + 6(KO,HO) = 5KCl + KO,ClO^5 + 6HO.$$

Mais l'acide chlorique peut être dérivé lui-même de l'acide hypochloreux ;

$$3(KO,ClO) = 2KCl + KO,ClO^5 ;$$

réaction qui se produit quand on porte à l'ébullition la dissolution d'un hypochlorite alcalin.

En sorte que l'acide hypochloreux peut être considéré comme servant d'origine commune à tous ces composés.

L'action des acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique sur le chlorate de po-

tasse, a fourni des produits de dédoublement et de réduction de l'acide chlorique, parmi lesquels on a distingué trois composés oxygénés : l'acide hypochlorique ClO^4, l'acide chloreux ClO^3 et l'acide perchlorique ClO^7.

Ainsi, l'acide chlorique, déplacé du chlorate de potasse par l'acide sulfurique, se dédoublerait en acide perchlorique et acide hypochlorique :

$$3ClO^5 = 2ClO^4 + ClO^7.$$

En présence de l'acide nitrique et d'un corps réducteur (acide arsénieux, acide tartrique, benzine, etc.), il se forme de l'acide chloreux.

Millon admettait l'existence de deux autres acides du chlore :

L'acide chlorochlorique.	$2ClO^3,ClO^5$
L'acide chloroperchlorique.	$2ClO^7,ClO^5$

Ce ne sont probablement que des mélanges des composés précédemment indiqués. Il en est de même de l'*euchlorine* que Davy obtenait en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse.

ACIDE HYPOCHLOREUX

ClO (Cl^2O).

Équivalent en poids.	43,5
Équivalent en volume.	2
Densité rapportée à l'hydrogène.	43,5
— — à l'air.	2,977

Lorsque Berthollet eut l'idée d'absorber le chlore par les solutions alcalines étendues et prépara ainsi des liquides qui, tout en donnant les mêmes réactions que le chlore sur les matières colorantes végétales, étaient plus faciles à manier que le gaz ou la solution aqueuse, il rendit applicables à l'industrie les propriétés précieuses du chlore comme agent de décoloration et de blanchiment.

Mais, à quel état se trouvait le chlore dans les solutions alcalines étendues? Berthollet admettait, et la plupart des chimistes avaient adopté cette opinion, que le chlore se combinait directement avec la base et formait des chlorures d'oxydes qui subsistaient dans la dissolution jusqu'au moment où, la solution se concentrant, ils se dédoublaient en un chlorure métallique et un chlorate.

Cependant, on peut montrer que, dès le début de la réaction, il se forme du chlorure métallique et que cette explication ne peut être acceptée. Berzélius, dirigeant un courant de chlore dans une solution de carbonate de potasse saturée de chlorure de potassium, constatait que, dès le début de la réaction, la dissolution décolorait énergiquement les teintures végétales et qu'il se déposait immédiatement

du chlorure de potassium. En même temps qu'il s'était formé du chlorure de potassium qui, trouvant la liqueur déjà saturée, s'était précipité, il avait dû se former un composé oxygéné de chlore différent du chlorate.

On pouvait cependant objecter à cette expérience de Berzélius que le chlorure de potassium avait pu se précipiter par suite d'une diminution de solubilité, due à la présence du chlore.

L'expérience suivante de Soubeiran vint à l'appui des idées de Berzélius. En évaporant dans le vide, à basse température, une solution de *chlorure de soude*, il obtenait des cristaux de sel marin et un résidu qui, étendu au volume primitif, en avait conservé la force décolorante. Ce résidu devait donc contenir tout l'oxygène qui primitivement était uni au sodium du chlorure précipité, et cet oxygène devait se trouver combiné, dans la solution décolorante, non à la soude, mais au chlore.

Berzélius admettait, pour ce composé oxygéné du chlore, auquel il avait donné le nom d'*acide chloreux* et dont il admettait la formation dans les solutions alcalines étendues, la formule ClO^3.

Les idées de Berzélius ont reçu une confirmation définitive des travaux de Balard; ce dernier, en effet, isolait en 1834 un composé oxygéné du chlore, l'acide hypochloreux ClO, déterminait sa composition, et fixait ainsi le sens des réactions exercées par le chlore sur les solutions alcalines étendues.

PRÉPARATION.

Méthode de Balard. — La décomposition, par l'acide carbonique, d'une solution de chlorure de chaux fournit une dissolution étendue d'acide hypochloreux qu'on peut isoler, par distillation dans le vide; mais le rendement est très faible et, pour préparer le nouvel acide, Balard eut recours à l'oxyde de mercure.

Dans un flacon rempli de chlore, Balard versait de l'oxyde rouge de mercure réduit en poudre très fine et délayé dans 12 fois son poids d'eau distillée. Le chlore est rapidement absorbé, un vide se produit qui amène parfois la rupture des vases. Si l'oxyde de mercure est en quantité insuffisante, il se dépose une poudre blanche de chlorure de mercure et l'atmosphère du flacon est verdâtre; si l'oxyde est en excès, le dépôt est rougeâtre et le chlore a totalement disparu. Il convient d'employer dès lors un petit excès d'oxyde de mercure. On filtre, et la liqueur, distillée dans le vide, contient un acide faible que l'on concentre en soumettant les premiers produits à une nouvelle distillation.

Le liquide ainsi obtenu est transparent et légèrement jaunâtre; il attaque la peau; son odeur est distincte de celle du chlore et de l'acide hypochlorique; c'est un oxydant énergique. On obtient une solution acide plus concentrée, en délayant de l'oxyde de mercure dans de l'eau refroidie à 2 ou 3 degrés et tenant en suspension une grande quantité de cristaux d'hydrate de chlore. On laisse reposer, on décante, et on distille dans le vide. Cette solution aqueuse, exposée à l'air, y perd peu à peu sa teinte et, en grande partie, son odeur; elle devait donc renfermer un composé volatil.

La distillation ne permettant pas de l'en séparer, Balard eut recours à l'artifice suivant :

Si l'on mélange, à peu près à volumes égaux, de l'acide très concentré et du nitrate de chaux solide, bien sec, il se produit une vive effervescence et il se dégage un gaz soluble dans l'eau et restituant à l'eau ses propriétés premières. L'acide phosphorique vitreux agit de même.

Le gaz ne peut être recueilli sur le mercure par les procédés ordinaires, car il attaque le mercure et, au bout de peu de temps, il ne reste que de l'oxygène dans les éprouvettes.

Balard introduisait à la partie supérieure d'une éprouvette pleine de mercure, $\frac{1}{50}$ environ de son volume d'acide concentré, et faisait passer peu à peu des fragments de nitrate de chaux sec. Le gaz se dégageait et se conservait sans altération.

La réaction du chlore sur l'oxyde de mercure en présence de l'eau a été étudiée de nouveau par Gay-Lussac en 1842, et ce dernier a donné la véritable théorie.

Balard admettait qu'il se formait un hypochlorite de mercure soluble qui, par distillation dans le vide, se dédoublait en oxyde et acide hypochloreux.

A une dissolution aqueuse d'un titre connu, Gay-Lussac ajoute, par petites quantités, de l'oxyde de mercure très divisé, délayé dans l'eau; il substituait ici à l'oxyde rouge provenant de la calcination du nitrate dont Balard s'était servi, de l'oxyde jaune provenant de la décomposition d'une dissolution de bichlorure de mercure par la potasse. L'oxyde disparaît par l'agitation, rien ne se dégage et, dès que la liqueur devient trouble, jaunâtre par la présence d'un petit excès d'oxyde, on la laisse s'éclaircir par le repos.

Cette dissolution a exactement le même titre chlorométrique que l'eau de chlore primitivement employée. Distillée aux cinq sixièmes, elle donne un liquide qui, ramené au volume primitif, a le même titre que le liquide avant distillation; il ne s'est pas déposé d'oxyde de mercure et le résidu est du chlorure de mercure très pur.

De ces faits, Gay-Lussac tirait les conclusions suivantes : 1° L'acide hypochloreux était resté libre dans la liqueur et il ne s'était pas formé d'hypochlorite de mercure.

2° Puisqu'il s'est formé du chlorure de mercure sans dégagement d'oxygène, il faut nécessairement que la liqueur chlorée ait fixé l'oxygène équivalent au chlorure formé.

3° Malgré la formation de chlorure de mercure, le titre n'ayant pas été altéré, il faut que l'oxygène fixé ait exactement le même pouvoir décolorant que le chlore éliminé.

4° Puisque l'acide hypochloreux est libre, il doit renfermer le chlore employé, diminué de celui du chlorure de mercure, et l'oxygène primitivement combiné au mercure du chlorure. L'analyse de l'acide hypochloreux se réduira donc à doser le chlore avant la réaction et à doser le chlorure de mercure formé. La formule ClO se trouve ainsi vérifiée, et la réaction peut être formulée ainsi :

$$HgO + 2Cl = HgCl + ClO.$$

Lorsqu'on répète l'expérience de Balard, il est préférable d'employer un excès d'oxyde de mercure, afin d'éviter la formation du bichlorure de mercure soluble et de déterminer au contraire la formation d'un oxychlorure HgO,HgCl insoluble, et il devient alors facile de séparer le liquide sur lequel, sans autre manipulation, il

est aisé de constater quelques propriétés de la dissolution du gaz hypochloreux.

La formule de la réaction devient alors :

$$2HgO + 2Cl = HgO,HgCl + ClO.$$

Méthode de Gay-Lussac. — La préparation de l'acide hypochloreux gazeux par la méthode de Balard était pénible; Gay-Lussac indiqua le moyen de l'obtenir immédiatement à l'état gazeux.

On remplit de chlore un flacon à l'émeri dont le bouchon est suiffé dans le tiers supérieur; on prend un tube de verre, fermé d'un bout et pouvant entrer dans le flacon, et on l'emplit aux deux tiers environ d'oxyde de mercure jaune, bien sec, et le tiers restant, de sable desséché. On introduit le tube dans le flacon, on ferme et en secouant, on amène l'oxyde de mercure au contact du chlore. Le chlore disparaît rapidement. Quand on ouvre le flacon sur le mercure, il se remplit environ à moitié; sur l'eau, l'absorption serait presque complète.

Le gaz ainsi obtenu est décrit par Gay-Lussac comme étant tout à fait *incolore*, même dans les dissolutions aqueuses ou alcalines qui en renferment plus de vingt volumes.

Ce procédé de préparation ne doit pas être recommandé; la réaction est trop vive entre le chlore sec et l'oxyde jaune de mercure; on ne peut éviter une élévation de température, un excès d'oxyde et la décomposition, dans ces conditions, de l'acide hypochloreux en chlorure de mercure et oxygène :

$$HgO + ClO = HgCl + 2O.$$

Ce qui donne, pour la réaction définitive :

$$2HgO + 2Cl = 2HgCl + 2O,$$

l'oxygène occupant un volume égal à celui de l'acide hypochloreux, un volume moitié de celui du chlore. Si l'on projette, en effet, de l'oxyde jaune de mercure dans une atmosphère de chlore, la réaction est vive, accompagnée de chaleur et de lumière; il se forme de l'acide hypochloreux, mais souillé d'oxygène. Si l'on fait passer un courant de chlore sur de l'oxyde jaune contenu dans un tube, la masse s'échauffe et le gaz qui se dégage est de l'oxygène presque pur; si on entoure de glace le tube, le gaz recueilli est de l'acide hypochloreux.

Ainsi, tandis que l'oxyde rouge de mercure, provenant de la calcination du nitrate, n'est que peu ou pas attaqué par le chlore sec, l'action exercée par ce dernier gaz sur l'oxyde jaune provenant de la précipitation, par la potasse, du bichlorure de mercure, lavé et desséché à basse température, est trop énergique et la température s'élève, au point qu'il se dégage presque exclusivement de l'oxygène.

Méthode de Pelouze. — Ces remarques faites, Pelouze eut l'idée d'employer à la préparation du gaz hypochloreux, l'oxyde de mercure obtenu par la précipitation et calciné à une température de 300° à 400°, c'est-à-dire voisine de la température de décomposition.

L'action du chlore est alors moins rapide qu'avec l'oxyde desséché à basse température, et le procédé indiqué par Pelouze est celui que l'on emploie actuellement

L'oxyde est placé dans un long tube de verre (fig. 141) plongé dans une caisse contenant de l'eau que l'on peut refroidir de temps en temps en y projetant de la

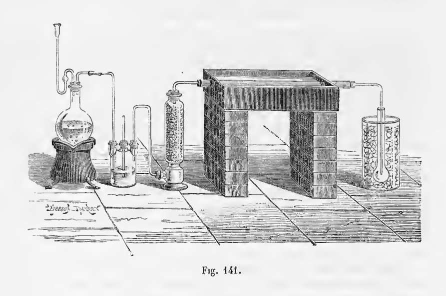


Fig. 141.

glace. A ce tube on en a soudé un autre, d'un diamètre plus étroit, qui servira de tube de dégagement.

Il est avantageux, pour éviter que le gaz soit souillé de chlore en excès, d'augmenter la longueur du tube qui renferme l'oxyde de mercure; on en placera deux, côte à côte, dans la cuve et l'on mélangera l'oxyde avec de la pierre ponce pulvérisée.

On fait passer le chlore bulle à bulle dans un flacon laveur, puis sur du chlorure de calcium, enfin dans le tube contenant l'oxyde de mercure.

Si on veut recueillir le gaz, on ne peut le faire sur le mercure, qu'il attaque : le tube de dégagement plongera au fond d'un flacon bien sec que le gaz remplira par déplacement.

Pour obtenir la dissolution, on fera plonger le tube, d'une petite partie dans l'eau refroidie.

Si le tube de dégagement plonge dans un petit matras à long col, entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, le gaz hypochloreux se condensera en un liquide rouge de sang.

Autres méthodes de préparation. — Si l'on substitue l'oxyde d'argent à l'oxyde de mercure, la préparation de l'acide hypochloreux est loin d'être aussi simple. Balard avait constaté que, lorsqu'on dirige un courant de chlore dans de l'eau tenant de l'oxyde d'argent en suspension, on obtenait un liquide qui, bien que jouissant des propriétés décolorantes du chlore, n'en possède pas l'odeur, et que l'on peut distiller à basse température, dans le vide. Il s'est formé de l'acide hypochloreux. Mais quelque rapidement que l'on opère, la majeure partie de l'acide est décomposée ; il

se forme du chlorate d'argent provenant de la transformation d'un peu d'hypochlorite d'argent formé en chlorure et en chlorate :

$$3(AgO, ClO) = 2AgCl + AgO, ClO^5.$$

La formation de l'hypochlorite d'argent a été, en effet, constatée par M. Stas.

Si l'on délaye, dans un excès d'eau de chlore saturée, de l'oxyde ou du carbonate d'argent, l'argent passe complètement à l'état de chlorure et l'eau ne renferme que de l'acide hypochloreux; le titre chlorométrique de la solution est à peu près le même que celui de l'eau de chlore employée.

Si l'on fait arriver, *sous l'influence d'une agitation continue*, un courant lent de chlore dans de l'eau contenant un excès d'oxyde, l'action première est identique, mais l'acide hypochloreux transforme une partie de l'oxyde en hypochlorite très soluble ; si on interrompt en effet l'arrivée du chlore, le liquide perd l'odeur d'acide hypochloreux, mais il en possède le pouvoir décolorant.

Cet hypochlorite peut se conserver pendant plusieurs jours en présence d'un excès d'oxyde d'argent. Mais si on abandonne au repos cette solution d'hypochlorite, à peine l'excès d'oxyde d'argent s'est-il déposé que la liqueur devient opaline et dépose de gros flocons de chlorure d'argent. Le liquide perd son pouvoir décolorant et ne renferme plus que du chlorate d'argent.

L'emploi de l'oxyde d'argent pour la préparation de l'acide hypochloreux n'est donc pas à recommander. Mais les réactions ci-dessus, si bien analysées par M. Stas, mettent nettement en évidence les réactions successives qui ont lieu entre le chlore et un oxyde métallique en présence de l'eau et les circonstances de la formation successive de l'hypochlorite et du chlorate. L'oxyde de zinc se comporterait comme l'oxyde de mercure.

On peut obtenir des dissolutions étendues d'acide hypochloreux en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de chaux. Il se dégage de l'acide carbonique :

$$CaO, CO^2 + 2Cl = CO^2 + CaCl + ClO.$$

On distille pour séparer l'acide du chlorure formé. Une réaction analogue se produit quand on fait passer un courant de chlore dans les solutions d'un grand nombre de sels alcalins, sulfate, phosphate par exemple :

$$2(NaO, SO^5) + 2Cl + HO = NaCl + NaO, HO, 2SO^5 + ClO.$$

On distille à la plus basse température possible, et le résidu étant porté à l'ébullition, il se dégage de l'acide chlorhydrique provenant de la réaction du bisulfate de soude sur le sel marin (Williamson).

CHALEUR DE FORMATION.

Le gaz hypochloreux est formé, à partir des éléments, avec absorption de chaleur. On a, d'après M. Thomsen :

$$Cl + O = ClO \text{ gaz.} \quad -7^{cal},6.$$

La formation de l'hydrate ClO, HO, serait également endothermique ; mais il n'en est plus de même de la formation des hypochlorites alcalins.

La réaction

$$Cl^2 \text{gaz} + 2KO \text{ étendue} = ClO, KO \text{ dissous} + KCl \text{ dissous}$$

dégage

$$+ 50^{cal},4 \quad \text{à} \quad 15^o - 18^o.$$

On a, en outre :

$$ClO \text{ étendu} + KO \text{ étendu} = KO, ClO \text{ étendu} \quad + 9^{cal},6.$$

La chaleur de formation du chlorure de potassium dissous étant connue, M. Berthelot déduit de là

$$Cl \text{ gaz} + O + \text{eau} = ClO \text{ étendu} \quad - 2^{cal},6.$$

Si on prend la soude comme point de départ, on trouve pour cette même réaction fictive. . . . . $-2^{cal},8$

avec le baryte . . . . $-3^{cal},2$

Moyenne. . . . . $-2^{cal},9$

On a vu que le chlore décomposait l'eau à la lumière diffuse, et même à l'obscurité, pour former de l'acide hypochloreux et de l'acide chlorhydrique, ce qui rend fort difficile la détermination de la solubilité du chlore dans l'eau et explique les résultats, fort différents parfois, obtenus par divers expérimentateurs. Cette réaction est, en effet, exothermique, et il est intéressant de la rapprocher de celle qui se produit en présence des solutions alcalines étendues :

$$Cl^2 \text{ gaz} + HO + \text{eau} = HCl \text{ étendu} + ClO \text{ étendu} \quad + 1^{cal},9.$$

Favre a le premier attiré l'attention sur l'absorption de chaleur qui accompagne la formation de l'acide hypochloreux, mais les nombres qu'il a admis sont inexacts. (*Journal de Pharmacie* (3), XXIV, 318 et suivantes.)

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide hypochloreux, préparé par la méthode de Pelouze, est condensé dans un mélange de glace et de sel, en un liquide rouge comme du sang artériel, et les vapeurs qu'il émet sont jaune rougeâtre lorsqu'elles sont traversées par la lumière sous une épaisseur suffisante. Si Gay-Lussac a décrit l'acide hypochloreux comme un gaz incolore, cela tient à ce qu'il ne l'avait obtenu qu'en petite quantité et sous de faibles pressions.

L'odeur est plus vive et plus pénétrante que celle du chlore et elle affecte douloureusement les yeux ; il provoque la toux et les crachements de sang.

L'acide liquide est plus dense que l'eau ; il se maintient au-dessous de ce liquide, qu'il colore peu à peu en rouge en s'y dissolvant.

La densité de l'acide hypochloreux gazeux est 2,977 ; 1 litre de ce gaz, à 0° et sous la pression de $0^m,760$, pèse $3^{gr},564$.

Solution. — Le gaz est fort soluble dans l'eau, qui en dissout, à 0°, au moins deux cents fois son volume ; 100 parties d'eau dissoudraient donc 77,364 d'acide hypochloreux, c'est-à-dire plus des 3/4 de son poids.

Lorsqu'on fait arriver un courant de gaz hypochloreux dans l'eau, la liqueur, incolore au début, prend une teinte de plus en plus foncée et la solution, agitée avec de l'oxyde de mercure, ne se décolore pas comme cela aurait lieu si la coloration était due à du chlore libre.

La solution concentrée est jaune orangé ; son odeur est désagréable, elle rappelle celle des solutions des chlorures décolorants, avec plus d'intensité cependant. Elle désorganise et détruit rapidement la peau en produisant une vive douleur. A une douce chaleur, les solutions concentrées laissent dégager un gaz jaune rougeâtre.

Spectre d'absorption. — Le spectre d'absorption de l'acide hypochloreux est le même que celui des autres composés oxygénés du chlore susceptibles de prendre l'état gazeux, l'acide chloreux, l'acide hypochlorique. Observé à travers une longue colonne gazeuse d'un mètre au moins, le spectre n'offre de raies d'absorption bien nettes que dans le bleu et le violet (Gernez).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide hypochloreux, à quelque état qu'on l'envisage, est fort instable, et Balard le rapproche avec raison, par l'ensemble de ses propriétés chimiques, de l'eau oxygénée. Il est formé, en effet, comme on vient de le voir, à partir de ses éléments, avec absorption de chaleur, et sa décomposition est exothermique comme celle de l'eau oxygénée.

Qu'il soit gazeux ou liquide, il détone sous l'influence d'une légère élévation de température. La décomposition peut être lente, progressive, elle s'effectue alors sans explosion ; c'est ce qui a lieu à la lumière diffuse.

Quelques gouttes d'acide ayant été condensées au fond d'un tube de verre, il suffit de déterminer la vibration du tube, par un trait de lime, pour provoquer la décomposition brusque du liquide, alors même qu'il est maintenu à — 20° dans un mélange réfrigérant. Aussi ne saurait-on prendre trop de précaution pour manier le tube où l'on a effectué la condensation ; il faut éviter même de transvaser le liquide.

Le phosphore, l'arsenic, le potassium, s'enflamment et déterminent une décomposition violente, quand on les projette dans le liquide ou le gaz.

L'antimoine *pulvérisé* se comporte de même ; cependant on peut distiller l'acide liquide à + 20° sur de petits fragments d'antimoine. L'action du métal en poudre doit donc être rapprochée de celle exercée en général, par les corps pulvérulents, la mousse de platine par exemple, sur les corps explosifs (eau oxygénée, chlorure d'azote, etc.).

Le mercure l'attaque lentement ; aussi peut-on manier le gaz sur la cuve à mercure.

Avec l'argent, il forme du chlorure d'argent et l'oxygène se dégage.

Le chlorure d'argent détermine la décomposition de l'acide hypochloreux.

M. Wurtz, en dirigeant un courant de gaz hypochloreux dans du chlorure de soufre refroidi à — 10°, et tenant du soufre en suspension, a obtenu le chlorure de thionyle ou acide chlorosulfureux :

$$S^2 + Cl^2O^2 = S^2O^2Cl^2.$$

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE LA DISSOLUTION.

La dissolution concentrée d'acide hypochloreux se détruit rapidement, même à basse température; mais lorsqu'elle est étendue, elle peut être distillée sans décomposition. La décomposition est rapide sous l'action des rayons solaires et le liquide renferme alors de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique :

$$4ClO + 3HO = 3HCl + ClO^7.$$

La solution d'acide hypochloreux constitue un oxydant précieux.

L'antimoine et l'arsenic sont oxydés rapidement avec dégagement de chaleur et de lumière, si la solution est concentrée; l'acide arsénieux est transformé en acide arsénique.

Le sulfure de plomb est transformé en sulfate, même avec la solution étendue de 100 fois son volume d'eau.

Le soufre est oxydé, et la pyrite de fer dissoute, par la solution concentrée. L'acide sulfureux est transformé en acide sulfurique :

$$S^2O^4 + ClO,HO + 2HO = HCl + S^2O^6,H^2O^2.$$

Le sélénium, le phosphore, l'iode sont oxydés.

Dans les sels de protoxyde de manganèse, la solution d'acide hypochloreux donne un précipité noir d'hydrate de peroxyde de manganèse; dans les sels de plomb, un précipité d'oxyde puce PbO^2.

L'acide chlorhydrique versé dans la dissolution y produit une effervescence des plus vives; il se dégage du chlore :

$$HCl + ClO = HO + 2Cl.$$

Si on refroidit à 2° ou 3° une solution d'acide hypochloreux et qu'on y verse de l'acide chlorhydrique goutte à goutte, il se forme de l'hydrate de chlore; c'est là un excellent moyen de se procurer cet hydrate en grande quantité.

L'ammoniaque est détruite, il se dégage de l'azote et la dissolution renferme du chlorhydrate d'ammoniaque; il se forme toujours une petite quantité d'hypochlorite d'ammoniaque qui se décompose lentement, laissant dégager le gaz azote lorsqu'on agite le vase et qu'on frotte avec une baguette; la liqueur se comporte comme une solution gazeuse sursaturée.

Avec le chlorhydrate d'ammoniaque, l'acide hypochloreux forme du chlorure d'azote :

$$AzH^3,HCl + 4ClO = AzCl^3 + 4HO + 2Cl.$$

Le chlorure d'argent décompose rapidement la solution aqueuse d'acide hypochloreux (Balard).

Un grand nombre de matières organiques sont brûlées par l'acide hypochloreux employé en solution concentrée. Le papier est rapidement désagrégé et brûlé; il se dégage de l'acide carbonique. L'acide oxalique est transformé en acide carbonique.

Une réaction intéressante de l'acide hypochloreux est celle qu'il exerce sur l'éthylène; ce gaz est absorbé rapidement par une dissolution d'acide hypochloreux et forme un produit d'addition, se comportant en cela comme les hydracides (Carius) :

$$C^4H^4 + ClO,HO = C^4H^5ClO^2.$$

Ce corps est le glycol monochlorhydrique :

$$C^4H^4 (HCl) (H^2O^2).$$

La benzine fixe également l'acide hypochloreux : Carius obtint ainsi un éther trichlorhydrique d'un alcool hexatomique :

$$C^{12}H^6 + 3ClHO^2 = C^{12}(H^2O^2)^3 (HCl)^3$$

qui peut être transformé en un corps isomérique des glucoses, la *phénose*.

ANALYSE

Pour établir la composition du gaz hypochloreux, Balard a déterminé le volume d'acide chlorhydrique qu'il fallait employer pour le décomposer ; 4 volumes d'acide chlorhydrique et 2 volumes d'acide hypochloreux donnent de l'eau et 4 volumes de chlore.

La composition de l'acide chlorhydrique est connue : les 4 volumes employés ne contiennent que 2 volumes de chlore, ces 2 volumes concouraient donc à la formation du gaz analysé; les 2 volumes d'hydrogène de l'hydracide ont exigé, pour former de l'eau, 1 volume d'oxygène,

Le gaz hypochloreux est donc formé de 2 volumes de chlore et de 1 volume d'oxygène, unis avec condensation de 1/3 pour former 2 volumes. Et, en effet,

si de la densité du gaz.	2,977
on retranche la densité du chlore	2,44
il reste.	0,537

qui représente sensiblement la demi-densité de l'oxygène.

La formule la plus simple sera donc ClO, et elle représentera 2 volumes de vapeur.

Gay-Lussac obtint le même résultat en analysant la réaction de l'oxyde de mercure sur le chlore dissous. A une solution titrée de chlore, il ajouta de l'oxyde jaune de mercure jusqu'à ce que celui-ci fut en léger excès.

Après repos, la solution a été titrée chlorométriquement : le titre n'avait pas changé. Le chlorure de mercure formé a été décomposé par la potasse et du poids de l'oxyde de mercure recueilli, on a calculé le poids de chlore qu'il contenait et le poids d'oxygène qu'il avait cédé.

Par différence on a eu le poids de chlore qui a concouru à la formation de l'acide hypochloreux.

Ainsi une expérience a donné :

Chlore de la solution primitive.	581 cc,7
Oxyde de mercure recueilli	2gr,855
Oxygène qu'il contient	146cc,0
Chlore correspondant	292cc,0

C'est-à-dire très sensiblement la moitié du chlore mis en réaction, et les volumes de chlore et d'oxygène de l'acide hypochloreux sont dans le rapport de 2 à 1.

La composition de l'acide hypochloreux pourrait être déterminée par la méthode employée par Gay-Lussac, pour l'analyse de l'acide hypochlorique, et que l'on trouvera décrite plus loin.

ACIDE CHLOREUX

ClO^3 ($Cl^2\Theta^3$)

L'existence d'un acide *chloreux* a été signalée par Millon en 1843 (*Annales de chim. et de phys.* (3), VII, 298), et jusqu'à ces dernières années tout ce que nous connaissions de l'acide chloreux nous venait de Millon.

L'acide hypochlorique donne, avec les bases alcalines, un chlorate. Millon a établi qu'il se formait simultanément un sel nouveau (chlorite) dans lequel le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 à 1 et l'acide hypochlorique se dédoublerait suivant la réaction :

$$2ClO^4 + 2KO = KO,ClO^3 + KO,ClO^5.$$

Millon a dosé le chlorate et le chlorite formés et vérifié cette formule.

Quoique les chlorites présentent peu de stabilité et qu'il soit fort difficile de les obtenir purs, leur existence, vérifiée dans ces derniers temps par Garzarolli-Thurnlackh et de Hayn, ne peut être mise en doute.

Il n'en est pas de même de l'acide chloreux que Millon a obtenu à l'état gazeux par la réduction de l'acide chlorique. Les divers procédés de préparation ne donnent pas, en effet, des résultats identiques, soit que la réduction de l'acide chlorique ne s'effectue pas aussi simplement que le croyait Millon, et fournisse en réalité un mélange de chlore et d'acide hypochlorique, soit que l'acide chloreux réellement obtenu se décompose rapidement en chlore et acide hypochlorique.

Brandau a obtenu un *acide chloreux* très différent de celui de Millon; et dernièrement Garzarolli-Thurnlackh a nié l'existence de l'*anhydride chloreux* ou *trioxyde de chlore*.

MODE DE FORMATION. — PRÉPARATION.

Pour obtenir l'acide chloreux, Millon a eu recours à l'action de l'acide nitrique sur le chlorate de potasse, en présence d'une substance réductrice.

L'acide nitrique pur, de densité 1,405, dissout le chlorate de potasse sans se colorer, tant qu'on ne dépasse pas la température de $+57°$; mais au-dessus de cette température, il se forme de l'acide perchlorique, de l'acide chloreux (?) du chlore et de l'oxygène.

Mais le chlorate de potasse se colore immédiatement en jaune, à la température ordinaire, si l'acide nitrique renferme des produits nitreux, et il se dégage de l'acide chloreux.

Si on opère en présence d'une substance réductrice, Millon admet qu'il se forme de l'acide azoteux qui réduira l'acide chlorique; l'acide nitrique, réduit de nouveau, servira à ramener l'acide chlorique à l'état d'acide chloreux; l'acide nitrique est un intermédiaire indispensable à la réaction.

La substance réductrice peut être un métal, zinc, fer, étain, plomb, ou une matière organique.

Le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse donne un abondant dégagement d'acide chloreux, en présence du zinc, vers 24°, température qu'il ne faut pas dépasser; pour le fer et l'étain, le dégagement de gaz a lieu vers 40°. Le plomb n'agit qu'à une température très voisine de la décomposition de l'acide chloreux. A la température ordinaire, l'action exercée par l'acide nitrique sur un métal, quelque vive que soit l'attaque, se trouve ralentie quand on a ajouté à la liqueur du chlorate de potasse.

Les substances organiques essayées par Millon sont : le sucre, la gomme, l'amidon, le charbon de bois, la chair musculaire, les tissus animaux, la graisse, les corps gras, l'urée, les acides citrique et tartrique, les essences, les résines.

L'acide oxalique, en présence du mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse, donne principalement de l'acide hypochlorique.

L'alcool s'enflamme au contact de ce mélange.

Parmi ces substances réductrices, Millon a fait choix de l'acide arsénieux et de l'acide tartrique; lorsqu'on emploie ce dernier, il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

Millon prescrit d'opérer de la manière suivante :

On fait une pâte liquide avec de l'eau et un mélange de 15 parties d'acide arsénieux avec 20 p. de chlorate de potasse, finement pulvérisés.

Puis, on ajoute :

Acide nitrique.	60
Eau.	20

et on introduit le tout dans un ballon de 300 à 400 centimètres cubes, que l'on remplit presque jusqu'au col. On chauffe au bain-marie à une température qui ne doit pas dépasser 45 à 50°. L'acide nitrique doit être pur, exempt de toute trace d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, autrement il se produirait de l'acide

hypochlorique. Millon recommande d'observer fidèlement les proportions ci-dessus, qui n'ont été fixées qu'après de longs tâtonnements, présentant même quelque danger.

On peut recueillir le gaz sur le mercure; on en remplira des flacons secs, par déplacement, après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium, ou bien on le recevra dans l'eau pour l'obtenir à l'état de solution. Lorsque la présence de l'acide carbonique est indifférente, lorsqu'il s'agit, par exemple, de préparer la dissolution, on peut substituer à l'acide arsénieux une matière réductrice d'origine organique. Millon a surtout employé l'acide tartrique.

On remplit, presque jusqu'au col, un ballon de 300 à 400 centimètres cubes de capacité, d'un mélange d'acide tartrique, de chlorate de potasse, d'acide nitrique de densité 1,527 et d'eau dans les proportions suivantes :

Acide tartrique	1
Chlorate de potasse	4
Acide nitrique	6
Eau	8

L'acide tartrique et le chlorate de potasse sont grossièrement mélangés sans pulvérisation préalable, et l'on verse ensuite le mélange d'eau et d'acide.

La réaction commence le plus souvent d'elle-même, mais on peut la déterminer en chauffant légèrement à une température qui ne doit pas dépasser + 50°. Le dégagement de gaz se fait régulièrement. L'opération est terminée quand le mélange se décolore.

La dissolution du gaz chloreux, mélangé d'acide carbonique, peut servir à préparer le chlorite de potasse, mais ce dernier sera mélangé de carbonate. Il est préférable de saturer l'acide dissous par la baryte; le carbonate de baryte se précipite, et la solution de chlorite de baryte, par double décomposition, fournira les autres chlorites métalliques.

Le chlorite de plomb se préparera ainsi par le nitrate de plomb et le chlorite de baryte; il convient d'opérer en présence d'un excès d'acide chloreux, et de ne pas ajouter un excès de nitrate de plomb. Le chlorite de plomb est recueilli sur un filtre et lavé.

Le meilleur moyen d'obtenir de l'acide chloreux pur est, d'après Millon, de faire une pâte de chlorite de plomb et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, de l'introduire dans un ballon dans lequel on ajoutera successivement, par un tube en S, de nouvelles quantités d'acide; on ne doit pas chauffer au delà de 50°.

M. Carius a préparé de l'acide chloreux en chauffant, vers 60 à 70°, un mélange de

Benzine	16
Acide sulfurique	100
Eau	100
Chlorate de potasse	50

Ce mode de préparation et le gaz obtenu ont été étudiés par M. Brandau.

Dans un ballon à long col, on introduit un mélange de 10 parties de benzine, de 100 parties d'acide sulfurique concentré et de 100 parties d'eau ; après refroidissement, on ajoute 12 parties de chlorate de potasse pur et pulvérisé. Le col du ballon

est fermé par un bouchon rodé à l'émeri, et le gaz est lavé dans un appareil à boules.

Le dégagement du gaz commence à froid et s'achève à 50°; il est mélangé d'acide carbonique.

Le gaz peut-être liquéfié à — 18° et, s'il est humide, il se formera un hydrate solide que l'on peut séparer du liquide par décantation.

Liquéfier le gaz est le meilleur moyen d'avoir un produit pur.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

Les propriétés physiques du gaz désigné par Millon, sous le nom d'acide chloreux, diffèrent notablement de celles que Brandau lui a assignées depuis, en le préparant par la méthode de M. Carius.

On étudiera donc séparément les gaz obtenus par l'un et par l'autre de ces deux observateurs.

Acide chloreux de Millon. — L'acide chloreux est un gaz jaune verdâtre, assez foncé; son odeur se confond avec celle de l'acide hypochlorique et il irrite les organes respiratoires.

Il décolore le papier de tournesol et le sulfate d'indigo. Il ne se liquéfie pas dans un mélange de glace et de sel, et des gouttelettes liquides, obtenues dans deux opérations, étaient dues à un peu d'acide hypochlorique qui accompagne le gaz préparé par les méthodes précédemment indiquées. Le gaz provenant de la décomposition des chlorites ne renfermerait pas d'acide hypochlorique.

La solution aqueuse très étendue est verte; elle est d'un jaune d'or très foncé dès que l'eau a dissous 5 à 6 fois son volume de gaz, ce qui paraît être l'expression de sa solubilité à + 20°.

Le pouvoir tinctorial du gaz chloreux est très considérable; il suffit de quelques bulles de gaz pour colorer un litre d'eau.

La densité du gaz sec est de 2,646.

L'acide chloreux gazeux détone au contact de la plupart des métalloïdes, soufre, sélénium, tellure, phosphore, arsenic.

Le brome est sans action, mais l'iode l'absorbe et donne un mélange de chlorure d'iode et d'acide iodique.

Les métaux sont sans action sur le gaz, à l'exception du mercure, qui l'absorbe à la température ordinaire sans laisser de résidu.

La baryte et la chaux caustique l'absorbent avec une lenteur extrême.

L'oxyde d'argent en détermine la décomposition.

L'oxyde de plomb, les protoxydes de cuivre et de mercure, sont sans action immédiate.

La dissolution d'acide chloreux donne, avec le mercure, des oxychlorures; avec le cuivre, un mélange de chlorate et de chlorure; avec le zinc et le plomb, il se forme des chlorures et des chlorites; mais si l'acide chloreux est en excès, il ne reste plus dans la liqueur qu'un mélange de chlorite et de chlorure.

L'antimoine, l'or et le platine ne sont pas attaqués.

Les oxydes des métaux des quatre dernières sections donnent, avec l'acide chlo-

reux dissous, soit des oxychlorures, soit des mélanges de chlorates et de chlorures.

La potasse, la soude et la baryte se combinent lentement à l'acide chloreux et donnent des sels bien définis. Les carbonates alcalins et alcalino-terreux ne sont pas attaqués.

Les sels dont la base est susceptible d'oxydation sont oxydés par l'acide chloreux; le protochlorure d'étain est transformé en bichlorure, les sels de manganèse sont peroxydés; le sous-acétate de plomb laisse déposer du bioxyde de plomb; les sels de protoxyde de fer sont transformés en sels de sesquioxyde.

L'action est nulle sur les sels de zinc, de cuivre, de mercure, d'or et de platine.

Les réactions ne se distinguent pas des réactions exercées par un mélange de chlore et d'acide hypochlorique ou même hypochloreux.

Seule, la formation des chlorites peut servir à caractériser l'acide chloreux, le liquide devient d'un rouge intense; si l'on concentre, l'excès d'acide chloreux se dégage et la liqueur se décolore. Mais si l'on ajoute l'acide chloreux par petites portions, la combinaison a lieu lentement, il ne se forme pas, tout d'abord, de chlorite.

Lorsque l'acide a été maintenu en excès, le chlorite de potasse se décompose toujours partiellement, par l'évaporation, en chlorate et en chlorure

$$3(KO,ClO^3) = KCl + 2(KO,ClO^5).$$

Quand on évapore lentement dans le vide, la transformation en chlorate est complète; mais si on évapore rapidement à sec, à feu nu, il ne se forme que peu de chlorure; la transformation du chlorite desséché a lieu à 160°.

Le chlorite de potasse est déliquescent.

Le chlorite de soude offre les mêmes particularités que celui de potasse.

Pour obtenir le chlorite de baryte, après avoir saturé lentement la baryte d'acide chloreux, on évapore rapidement à pellicule et on fait cristalliser dans le vide. Si l'évaporation se faisait lentement, il se déposerait tout d'abord des cristaux de chlorate.

Le chlorite de plomb s'obtient par double décomposition entre le chlorite de baryte et le nitrate de plomb bien neutre; le chlorite de plomb se détruit à + 126°, avec explosion.

L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau en dégage l'acide chloreux vers 40° ou 50°; le gaz ainsi obtenu serait parfaitement pur.

Le sel d'argent s'obtient, comme celui de plomb, en évitant que le chlorite alcalin ne renferme un excès d'acide. Si l'alcali est en excès, le chlorite sera mélangé d'oxyde; mais en faisant bouillir le précipité avec de l'eau, et filtrant, on obtient par refroidissement des paillettes jaunes de chlorite.

A 105° le chlorite d'argent fait explosion; mêlé à de la fleur de soufre et frotté avec une baguette, il détermine l'inflammation du soufre.

Décomposé par l'acide chlorhydrique faible, il se transforme en chlorure; 100 de sel ont donné 81,4 pour 100 de chlorure d'argent; la théorie donne pour la formule AgO,ClO^3, 81,77 pour 100.

MM. Garzarolli-Thuralackh et de Hayn ont vérifié qu'il se formait un chlorite par la décomposition de l'acide hypochlorique par la potasse, et obtenu par double décomposition, comme l'avait fait Millon, les chlorites de plomb et d'argent.

L'acide hypochlorique était donné par l'action de l'acide sulfurique étendu sur un mélange de chlorate de potasse et d'acide oxalique et recueilli en dissolution. Cette dissolution était titrée par le sulfate ferreux et le titre de la solution de sulfate ferreux était déterminé, avant et après la réaction de l'acide hypochlorique, par le permanganate de potasse. La réaction peut être formulée ainsi :

$$10(FeO,SO^3) + HO + ClO^4 = 5(Fe^2O^3,2SO^3) + HCl.$$

La dissolution d'acide hypochlorique, saturée exactement par la potasse, est évaporée vers 45 à 50° dans le vide. Des cristaux de chlorate de potasse se déposent; l'eau-mère est étendue d'alcool, on filtre et on concentre de nouveau dans le vide. Le chlorite de potasse cristallise en aiguilles minces, déliquescentes.

Le sel d'argent AgO,ClO^3, peu soluble à froid, est obtenu par double décomposition au moyen du chlorite alcalin; il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles jaune verdâtre qui deviennent incolores à la lumière et ne se dissolvent plus alors complètement dans l'eau.

Le sel de plomb PbO, ClO^3 est en écailles jaune verdâtre peu solubles dans l'eau bouillante et altérables à la lumière. L'acide sulfurique en dégage un gaz ayant l'odeur et la couleur de l'acide hypochlorique. On a vu plus haut que, dans cette dernière réaction, Millon admettait que le gaz était de l'acide chloreux pur.

Propriétés de l'acide obtenu par Brandau. — L'acide chloreux liquéfié est rouge brun, très fluide, il répand des vapeurs, même au-dessous de 0°. Récemment préparé, il bout un peu au-dessus de 0°, mais le point d'ébullition s'élève peu à peu jusque vers + 8° et le résidu de l'évaporation, cédant à l'eau de l'acide chlorique, doit être de l'acide hypochlorique.

C'est un liquide très instable; il détone par le choc; il suffit par exemple d'en laisser tomber une goutte d'une hauteur de 20 centimètres au fond d'une éprouvette pour obtenir une explosion. Au-dessous de 0°, on peut le manier sans danger.

La densité de l'acide liquide récemment préparé est 1,387 ; un produit plus ancien, renfermant de l'acide hypochlorique, avait pour densité 1,3298. Pour déterminer la densité du gaz, Brandau vaporisa le liquide récemment préparé, dans un espace connu ; il a trouvé le nombre 4,046. La densité théorique pour $ClO^3 = 2$ volumes serait 4,123. L'eau à 8°,5 dissoudrait 8 fois et demie environ son volume de gaz chloreux.

Il existe un hydrate d'acide chloreux dont l'analyse n'a pas donné de résultats constants; un produit renfermait 50,064 pour 100 d'eau, soit $ClO^3 + 6,63\,HO$; un autre 67,45 pour 100 d'eau, soit $ClO^3 + 13,68\,HO$; l'auteur pense qu'il existe plusieurs hydrates.

Brandau a vérifié la pureté de l'acide obtenu par cette méthode, en traitant la solution récemment préparée par l'acide iodhydrique ou l'iodure de potassium qui sont décomposés avec mise en liberté d'iode :

$$ClO^3 + 4HI = HCl + 3HO + 4I.$$

L'iode libre est dosé par la méthode de Bunsen, et on détermine le poids d'acide chlorhydrique formé.

ANALYSE.

Suivant Millon, il est impossible d'analyser l'acide chloreux par la méthode qui a été employée par Gay-Lussac pour analyser l'acide hypochlorique. L'acide chloreux se transformerait, sous l'action de la chaleur, en chlore, oxygène et acide *perchlorique(?) qui résisterait à la chaleur d'un tube de verre chauffé au rouge dans une longueur de 40 centimètres.*

La production d'acide perchlorique qui, si le gaz est sec, devrait être anhydre, et sa stabilité, semblent peu admissibles.

La composition du gaz a été déterminée en faisant arriver le gaz bien desséché dans un petit tube de verre rempli de cuivre métallique, taré préalablement et chauffé sur une étendue de 7 à 8 centimètres. La moyenne de trois analyses a donné 60,15 pour 100 de chlore ; pour la formule ClO^3, le calcul donne 59,65 pour 100.

Si, à la densité du chlore	2,44
on ajoute 1 fois 1/2 la densité de l'oxygène	1,66
on obtient	4,10

qui représente très sensiblement 1 fois 1/2 la densité de gaz obtenue par Millon $\frac{3}{2}\,2{,}646 = 3{,}97$.

Le gaz chloreux résulterait d'une condensation anormale de 2 volumes de chlore et de 3 volumes d'oxygène en 3 volumes. L'analyse du chlorite d'argent, du chlorite de plomb, faite par Millon, conduit aux formules AgO,ClO^3 et PbO,ClO^3. On a vu, d'autre part, que Brandau attribue la même formule ClO^3 au gaz obtenu par la réduction du chlorate de potasse par la benzine en présence de l'acide sulfurique, avec cette différence pourtant que la densité de vapeur qu'il a obtenue, 4,046, conduirait au volume 2 pour le gaz.

Si la formule ClO^3 correspondait à 2 volumes, le mélange de chlore et d'oxygène, résultant de la décomposition du gaz, occuperait un volume égal à 5 : soit une augmentation de 3 volumes. Le rapport de l'augmentation de volume au volume de l'oxygène serait donc égal à l'unité.

M. Garzarolli-Thurnlackh a trouvé pour ce rapport, en étudiant des acides chloreux provenant de plusieurs préparations, un rapport très voisin de $\frac{1}{2}$. Le gaz chloreux ne serait donc qu'un mélange d'acide hypochlorique et de chlore, et la combinaison ClO^3 n'existerait qu'en combinaison avec les bases.

ACIDE CHLOROPERCHLORIQUE

En étudiant l'action de la lumière sur l'acide chloreux, Millon crut découvrir un nouveau composé oxygéné du chlore, l'acide *chloroperchlorique*, qui résulterait de la combinaison de deux équivalents d'acide perchlorique et d'un équivalent d'acide chloreux :

$$Cl^3O^{17} = ClO^3, 2\,ClO^7.$$

L'acide chloreux *sec*, sous l'action de la lumière solaire, se transformerait en chlore, oxygène et *acide perchlorique* se déposant sur les parois du vase en *cristaux* bien distincts. L'acide perchlorique anhydre n'est pas connu, mais si le gaz est humide, on s'explique aisément la formation de ces cristaux qui constitueraient l'hydrate solide de Sérullas :

$$ClO^7, HO + H^2O^2.$$

Si le flacon exposé à la lumière solaire est enveloppé d'eau maintenue à $+20^0$, il se forme un liquide rouge brun qui ruisselle sur les parois du flacon et se rassemble à la partie inférieure. Ce liquide se transformerait au bout de quelques jours en acide perchlorique, même à l'obscurité. Ce corps répand d'abondantes fumées au contact de l'air humide ; la chaleur le détruit sans explosion. Au contact d'une solution alcaline, il se dédouble en perchlorate et en chlorite.

ACIDE HYPOCHLORIQUE

$ClO^4 (Cl^2O^4)$.

En 1815, presque simultanément, H. Davy et le comte Stadion faisaient connaître un nouveau composé oxygéné du chlore, qu'ils obtenaient en faisant agir l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse. Ce corps a été désigné successivement sous les noms d'*oxyde chlorique*, *deutoxyde de chlore*, *acide chloreux*, *acide hypochlorique*, *peroxyde de chlore*.

Ce n'est pas, comme le remarque Davy, que, depuis la découverte de l'hyperoxymuriate de potasse (chlorate) par Berthollet, on n'ait essayé l'action des acides, et notamment de l'acide sulfurique, sur ce corps. Chenevix avait depuis longtemps remarqué que, dans cette réaction, il passait à la distillation un gaz entraînant quelques gouttes d'un liquide jaune fort instable, qui brisait les appareils en faisant explosion.

PRÉPARATION.

Après plusieurs tentatives infructueuses, interrompues par l'explosion des appareils, Davy s'arrêta au procédé suivant :

Du chlorate de potasse sec et pulvérisé est mêlé à une petite quantité d'acide sulfurique, et le tout, broyé avec une spatule de platine, forme une masse solide, d'une couleur orangée. Cette masse est introduite dans une petite cornue de verre et chauffée doucement au bain-marie d'eau alcoolisée. Le gaz jaune verdâtre qui se dégage est rapidement absorbé par l'eau qu'il colore, mais il peut être recueilli sur le mercure.

Pour faire cette expérience sans danger, il ne faut pas employer plus de 2 à 3 grammes de chlorate de potasse, il faut écarter la présence de toute matière

combustible. Au moment où l'on fait le mélange, il se forme des fumées blanches, épaisses, sans dégagement de chaleur apparent ; il ne se produit qu'une petite quantité de vapeurs orangées, mais ces dernières se dégagent lorsqu'on élève la température de la cornue.

Stadion commençait par fondre le chlorate de potasse dans la cornue, et laissait refroidir avant d'ajouter l'acide sulfurique. L'action est, dans ces circonstances, peu violente ; mais le gaz ainsi obtenu n'est pas pur ; il est souillé de chlore et d'oxygène. Il attaque le mercure et, lorsqu'on cherche à absorber le gaz par l'eau, il reste un résidu d'oxygène ; c'est surtout vers la fin de l'opération que cette décomposition est manifeste.

Mais Stadion a eu le mérite de découvrir dans les résidus de cette opération, à côté du sulfate de potasse, un sel d'un nouvel acide plus oxygéné que l'acide chlorique, le perchlorate de potasse.

Pour préparer le gaz qu'il se proposait d'analyser, Gay-Lussac faisait une pâte de chlorate de potasse et d'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau, et en remplissait un tube de verre de 2 centimètres de diamètre et de 10 centimètres de hauteur. La pâte de chlorate de potasse ne doit pas être comprimée dans le tube, et cependant il faut qu'elle laisse le moins de vide possible jusqu'au bouchon, qu'elle doit presque toucher. Le tube est chauffé au bain-marie.

Pour préparer, sans danger, d'assez grandes quantités d'acide hypochlorique, Millon conseille d'opérer de la façon suivante :

L'acide sulfurique est refroidi dans un creuset de platine plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Le chlorate, pulvérisé finement, est projeté par petites portions dans l'acide et on agite avec une baguette de verre après chaque addition de sel : lorsque l'acide a pris une consistance huileuse un peu épaisse (15 à 20 grammes de chlorate par 100 grammes d'acide), on l'introduit, à l'aide d'un entonnoir, dans un ballon qui ne doit être rempli qu'au tiers, et on a soin qu'aucune trace de mélange ne soit au contact du bouchon ; il pourrait en résulter une explosion.

Le mélange contenu dans le ballon est d'un rouge brun très foncé; il répand au contact de l'air, au moment où on l'introduit, quelques vapeurs blanches et une odeur pénétrante et insupportable.

Le ballon est chauffé dans un bain-marie dont on élève graduellement la température à 20°, puis à 30° et 40°. Il est préférable de recueillir le gaz dans des flacons secs ; il attaque en effet le mercure assez promptement. Mais, pour l'avoir pur, il faut le liquéfier en le faisant arriver dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel.

La réaction de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse peut être formulée ainsi :

$$3(KO,ClO^5) + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2ClO^4 + 2(KO,HO,S^2O^6) + KO,ClO^7 + 2HO.$$

Pour obtenir la solution d'acide hypochlorique, lorsque la présence d'acide carbonique est indifférente, on fait usage du procédé de Calvert et Davies, qui consiste à réduire le chlorate de potasse par l'acide oxalique.

On mélange intimement le chlorate de potasse et l'acide oxalique et on les introduit dans un petit tube à essai (fig. 142), que l'on chauffe au bain-marie, à une tempé-

rature qui ne doit pas dépasser 70°. Le tube de dégagement plonge d'une petite quantité dans l'eau.

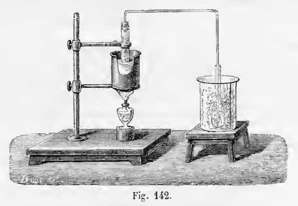


Fig. 142.

Il reste, dans le tube, du bioxalate de potasse :

$$2(KO,ClO^5) + 3(C^4H^2O^8,4HO) = 2(C^4HKO^8) + 2C^2O^4 + 2ClO^4 + 16HO.$$

Cette réaction ne présente aucun danger.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le gaz obtenu par l'action de l'acide sulfurique est souillé de chlore et d'oxygène en proportions très variables suivant les circonstances de la préparation.

C'est un gaz jaune verdâtre, plus foncé que le chlore, doué d'une odeur désagréable, différente de celle du chlore.

On ne peut obtenir l'acide hypochlorique pur qu'en le liquéfiant dans un mélange de glace et de sel comme l'a fait Millon. Mais il faut avoir soin de n'en recueillir que de petites quantités à la fois, car il détone comme le chlorure d'azote.

Ce liquide est d'un rouge vif; il émet des vapeurs jaune verdâtre et bout, d'après Millon, à + 20°. Pébal place son point d'ébullition à + 9°.

G. Schacherl a tenté de déterminer les tensions de vapeur de l'acide hypochlorique, mais il n'a pu obtenir de nombres constants à une même température. La tension croît d'une façon continue, accusant ainsi une décomposition de la substance; sous la pression de 730^{mm},9, la température d'ébullition a été trouvée de + 9°,9.

D'après Millon, l'eau dissout jusqu'à 20 fois son volume de gaz à la température de 4°, en prenant une couleur jaune foncé ; lorsque l'on verse de l'eau à 0° sur l'acide liquide, il se forme un hydrate jaune qui, par fusion, abandonne une grande partie du gaz.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide hypochlorique liquide et le gaz sont fort instables. Ce dernier détone entre + 60° et + 63° (Millon). A la lumière solaire, même diffuse, il se détruit

lentement. Il ne peut être conservé sur le mercure, qu'il attaque à la longue, même à l'obscurité, et il ne reste dans l'éprouvette, au bout d'un certain temps que de l'oxygène.

Il détone au contact du soufre et du phosphore.

La dissolution d'acide hypochlorique décolore le tournesol sous l'action de la lumière solaire directe; la solution se décolore, elle acquiert l'odeur du chlore et renferme de l'acide perchlorique. La décoloration se produit lentement à la lumière diffuse.

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'acide hypochlorique et de potasse, la température s'élève, du gaz se dégage; un fragment de potasse solide peut même déterminer la décomposition brusque du gaz liquéfié.

Quelque soin que l'on prenne pour éviter une élévation de température, lorsqu'on met en contact une dissolution de potasse avec l'acide hypochlorique, on n'observe pas la formation de sels correspondants, mais un dédoublement en un chlorate et en sel d'un nouvel acide découvert par Millon, l'acide *chloreux* ClO^3.

Ce n'est donc pas, à proprement parler, un acide, et comme l'acide hypoazotique, il se dédouble au contact des bases :

$$2KO + 2ClO^4 = KO,ClO^5 + KOClO^3.$$

L'acide sulfurique, refroidi à — 18°, absorbe environ 20 fois son volume de gaz hypochlorique en se colorant en jaune.

Lorsqu'on sort l'acide du mélange réfrigérant, il devient rouge et, entre + 10° et + 15°, il laisse dégager un mélange de chlore et d'oxygène dans le rapport de 2 volumes de chlore à 3 volumes d'oxygène, mêlé d'acide chloreux ClO^3 et d'un peu d'acide hypochlorique non décomposé. De plus, l'acide sulfurique contient de l'acide perchlorique.

L'acide s'est donc décomposé, au contact de l'acide sulfurique, en acide chloreux ClO^3, en chlore et en oxygène, dans la proportion qui constitue l'acide chloreux, et en acide perchlorique :

$$4ClO^4 = 3ClO^3 + ClO^7.$$

Cette remarque de Millon explique comment Stadion, obtenant la réaction du chlorate de potasse en présence d'un excès d'acide sulfurique, avait trouvé comme composition du gaz : 2 volumes de chlore et 3 volumes d'oxygène, et rend compte de la difficulté d'obtenir un gaz ne renfermant pas d'oxygène libre par les méthodes précédemment indiquées.

L'acide hypochlorique décolore le permanganate de potasse.

Fürst a vérifié que l'équation suivante représente la réaction exacte :

$$KO,Mn^2O^7 + 3ClO^4 + 2HO = 2MnO^2 + KO,ClO^5 + 2(ClO^5,HO).$$

Par contre, la solution d'acide hypochlorique oxyde le sulfate de protoxyde de fer :

$$10(FeO,SO^3) + HO + ClO^4 = 5(Fe^2O^3,2SO^3) + HCl;$$

et cette réaction pourra servir à doser l'acide hypochlorique dans une dissolution aqueuse : le sulfate de protoxyde de fer sera titré avant et après la réaction par le permanganate de potasse.

SPECTRE D'ABSORPTION

Le gaz hypochlorique ne présente de bandes d'absorption intense, que dans le bleu et le violet (Gernez).

Si l'on opère sur des solutions très étendues, en faisant arriver le gaz bulle à bulle dans l'eau, on observe les raies d'absorption. On peut se servir avec avantage de la dissolution dans le chloroforme.

ANALYSE.

Davy avait déterminé la composition de l'acide hypochlorique, en le faisant détoner dans une cloche sur le mercure. Il obtenait, pour 2 volumes de ce gaz, un peu moins de 3 volumes (2,7 à 2,9) d'un mélange de chlore et d'oxygène. Comme, au moment de l'explosion, un peu de chlore peut être absorbé par le mercure, Davy admettait que le gaz était formé de 2 volumes d'oxygène et de 1 volume de chlore, condensés en 2 volumes.

Soubeiran, décomposant l'acide hypochlorique dans de petits flacons chauffés par une lampe à alcool, était arrivé aux mêmes conclusions.

Pour faire cette analyse, Gay-Lussac, a employé la méthode suivante, applicable à l'analyse de l'acide hypochloreux :

Le gaz, préparé comme il a été dit plus haut, arrive dans un tube horizontal, d'un diamètre intérieur de 1 à 2 millimètres au plus. Après une longueur de 5 décimètres environ, dont une partie est destinée à être chauffée jusqu'au rouge, le tube capillaire porte des boules, de distance en distance (fig. 143). Après avoir porté

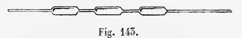


Fig. 143.

au rouge le tube capillaire, on fait arriver le gaz hypochlorique, qui se décompose et fait entendre de petites détonations. Lorsqu'on suppose que l'air a été balayé, on ferme les ampoules à la lampe et on les sépare. Une des boules ayant été tarée, on ouvre une des pointes sur une solution de potasse qui absorbe le chlore et pénètre dans l'ampoule, on enfonce cette dernière dans la solution jusqu'à ce que le niveau soit le même à l'intérieur et à l'extérieur, et, après avoir fermé l'extrémité avec le doigt, on retourne, on essuie, et on détermine l'augmentation de poids p. On remplit l'ampoule; de la même solution alcaline et on détermine la nouvelle augmentation de poids p'. Les volumes de chlore et d'oxygène sont entre eux comme les poids p et p' de la même solution de potasse sous les volumes respectifs du chlore et de l'oxygène du mélange.

On trouve ainsi : $$\frac{p}{p'} = \frac{1}{2}$$

Si à la demi-densité du chlore,	1,22
on ajoute la densité de l'oxygène,	1,106
on obtient	2,326
densité de l'acide hypochlorique.	

L'acide hypochlorique est donc formé de 2 volumes de chlore et de 4 volumes d'oxygène, unis avec condensation de 1/3 pour former 4 volumes d'acide hypochlorique. La formule sera ClO^4.

EUCHLORINE. — PROTOXYDE DE CHLORE.

On doit rapprocher de l'acide hypochlorique un gaz que H. Davy fit connaître en 1811 sous le nom d'*euchlorine*, car il est fort probable que ce n'est pas un composé défini, mais bien un mélange de chlore et d'acide hypochlorique.

Davy obtenait l'*euchlorine* en introduisant, dans une petite cornue de verre, 1 partie de chlorate de potasse et 2 parties d'acide chlorhydrique étendu préalablement de 2 fois son poids d'eau, et chauffant à une température qui ne doit pas dépasser 25°. Le gaz se dégage lentement, il est recueilli sur le mercure, et Davy le maintenait pendant 24 heures en présence du métal, afin de permettre l'absorption d'une certaine quantité de gaz chlore mis simultanément en liberté.

Cependant, comme le fait remarquer Soubeiran, le gaz est complètement absorbé par le mercure, mais très lentement à la température ordinaire.

Le gaz est d'une couleur jaune plus foncée que celle du chlore, d'où le nom d'*euchlorine;* son odeur rappelle celle du sucre brûlé, mêlée à celle du chlore.

Il décolore le papier de tournesol. Le phosphore en détermine l'explosion et brûle avec grand éclat.

Chauffé entre 34° et 40°, il fait explosion avec dégagement de lumière; la chaleur de la main peut suffire même à déterminer la décomposition brusque.

En se séparant en ses éléments, le gaz augmente de 1/5 de son volume et se trouve alors formé d'un mélange de 2 volumes de chlore et d'un volume d'oxygène; le mode de condensation serait ici fort anormal. La densité du gaz, calculée d'après ces données, serait de 2,49.

La composition trouvée par Davy ferait de ce gaz le *protoxyde de chlore;* le véritable acide hypochloreux n'était pas encore connu, et on a vu que ce dernier était formé des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, mais avec une condensation toute différente (2 vol. Cl + 1 vol. O = 2 vol. ClO). D'ailleurs Davy fit remarquer ultérieurement, lorsqu'il eut étudié l'acide chlorhydrique, que 2 volumes de gaz et 3 volumes de chlore donnent, après la détonation, les mêmes produits que l'euchlorine sous le même volume. Le gaz, dissous dans l'eau, lui communique la même teinte que l'acide hypochlorique, et toujours il reste un résidu de chlore non dissous. Enfin l'ensemble des propriétés chimiques rapproche ce gaz de l'acide hypochlorique.

Cependant le clinquant ne brûle pas dans l'euchlorine, fait singulier si le gaz renferme les 3/5 de son volume de chlore. Davy vérifia que l'acide hypochlorique mêlé au chlore dans la proportion de 2 à 3 ou même de 2 à 2 lui fait perdre la

propriété d'agir sur le clinquant, quoique ce dernier brûle dans un mélange de 1 partie de chlore et de 2 parties d'air. La conclusion définitive de Davy est donc que l'acide hypochlorique et le chlore ont de l'action l'un sur l'autre et que l'*euchlorine n'est pas un simple mélange de ces deux gaz.*

En analysant le gaz obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse par la méthode élégante qu'il avait appliquée à l'analyse de l'acide hypochlorique, Gay-Lussac, obtenait, vers la fin de l'opération, des mélanges de chlore et d'oxygène contenant sur 100 parties, 32,5 — 33,3 — 33,9 d'oxygène, et concluait de ce fait que l'euchlorine était un composé défini et non un mélange de chlore et d'acide hypochlorique.

Les expériences de Soubeiran tendaient au contraire à établir, dans le gaz appelé euchlorine par Davy, la présence de l'acide hypochlorique. Il fit arriver le gaz dans une petite quantité d'eau et trouva qu'il restait un résidu de chlore non dissous.

Le gaz extrait de la dissolution ne contenait plus que volumes égaux de chlore et d'oxygène. Le chlorure mercureux très divisé se transformait peu à peu en chlorure mercurique et le résidu avait exactement la composition de l'acide hypochlorique.

Cette opinion de Soubeiran ne fut cependant pas universellement adoptée; Thénard et Berzelius firent des réserves à ce sujet.

Reprenant l'étude de la réaction exercée par l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse, Millon émit l'opinion qu'il se formait, dans cette réaction, un composé oxygéné du chlore différent de l'acide hypochlorique. Il fait passer les gaz dans une série de tubes en U inégalement refroidis. Dans le premier tube, maintenu à 0°, il ne se condensait que de l'acide chlorhydrique; dans les tubes suivants, portés à — 18°, un liquide rouge se déposait; il avait une apparence identique à l'acide hypochlorique; du chlore se dégageait à l'extrémité des tubes.

Le liquide rouge se comportait, vis-à-vis de l'eau et des bases, comme l'acide hypochlorique; avec les solutions alcalines, il donnait un mélange de chlorate et de chlorite, mais d'après les proportions de chlorate et de chlorite formés il se dédoublerait en

$$2ClO^5 + ClO^3,$$

ce qui conduirait à la formule Cl^3O^{13}.

Millon admit l'existence d'un nouveau composé oxygéné du chlore, intermédiaire par sa composition entre l'acide chlorique et l'acide hypochlorique; il le nomma *acide chloro-chlorique*.

Ce liquide se distinguait de l'acide hypochlorique en ce qu'il n'entre en ébullition qu'à + 32° et qu'il détone à + 70°.

Mais pour établir la composition de ce composé, Millon s'est appuyé uniquement sur le mode de décomposition qu'il éprouve au contact des alcalis; il a dosé, d'une part, le chlore du chlorate, d'autre part, le chlore du chlorite. Or si, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse, il se forme divers composés oxygénés du chlore, et du chlore libre, entre autres de l'acide hypochlorique, ce dernier condensé dans une atmosphère de chlore, peut dissoudre ce gaz; ce qui modifierait et les propriétés de l'acide hypochlorique et la proportion du chlorate formé en présence des alcalis.

L'analyse donnée par Millon n'est pas suffisante, et l'existence d'une combinaison Cl^3O^{15} repose sur des données fort incertaines.

Quelque soin qu'on ait apporté, à diverses reprises, à étudier cette réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse, on voit que la question est loin d'être résolue ; cependant tout porte à croire que l'euchlorine de Davy n'est qu'un mélange de chlore et d'acide hypochlorique.

Pebal a trouvé, en effet, des proportions variables de chlore et d'acide hypochlorique dégagés dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse, suivant les circonstances dans lesquelles on effectue la préparation.

ACIDE CHLORIQUE

ClO^5,Aq ($ClO^5H + Aq$).

Berthollet avait désigné sous le nom de *muriate oxygéné* de potasse, un sel que l'on obtient en belles lamelles cristallines, quand on sature de chlore une solution concentrée de potasse. C'est ce sel que nous appelons aujourd'hui *chlorate* de potasse.

Berthollet en avait décrit la forme cristalline et les propriétés essentielles, propriétés qui ne permettaient pas de le confondre avec le muriate (chlorure) de potassium ; mais l'acide n'avait pu être isolé.

C'est Gay-Lussac qui, reprenant l'étude de ce sel, en retira un acide nouveau, l'*acide chlorique*.

MODE DE FORMATION.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore tenant en dissolution ou en suspension un oxyde métallique, il se forme en général un chlorate, lorsque le chlore est en excès. On peut admettre avec Balard qu'il s'est formé tout d'abord un hypochlorite qui se dédouble en chlorure et chlorate lorsque le chlore est en excès et surtout lorsque la température s'élève. Ce fait a été vérifié par M. Stas pour la réaction du chlore sur l'oxyde d'argent (voir *Acide hypochloreux*).

En particulier, pour la potasse, et au point de vue de la préparation de l'acide chlorique, la formation du chlorate de potasse nous intéresse seule ici ; on peut admettre les deux réactions successives :

$$2(KO.HO) + 2Cl = KO,ClO + KCl + 2HO$$
$$3(KO,ClO) = 2KCl + KO,ClO^5,$$

et, comme réaction définitive :

$$6(KO,HO) + 6Cl = KO,ClO^5 + 5KCl + 6HO.$$

Si on fait passer, en effet, un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse, on obtiendra tout d'abord une dissolution décolorante d'hypochlorite, puis par excès de chlore, du chlorate de potasse qui, peu soluble surtout à froid, cristallisera.

C'est la méthode primitive de préparation du chlorate de potasse; elle est peu pratique, car les $\frac{5}{6}$ du potassium passent à l'état de chlorure. Or la potasse est d'un prix élevé; c'est pourquoi, dans l'industrie, ce procédé est-il remplacé par un autre que nous décrirons plus loin. La totalité du chlore préparé industriellement est transformé en chlorure de chaux; ce dernier, en solution concentrée et bouillante, passe à l'état de chlorate :

$$3(CaO,ClO) = 2CaCl + CaO,ClO^5,$$

et le liquide, additionné de chlorure de potassium, abandonne par refroidissement le chlorate de potasse cristallisé :

$$CaO,ClO^5 + KCl = CaCl + KO,KlO^5.$$

Ce sel est purifié par cristallisation.

PRÉPARATION.

Si, dans une solution de chlorate de baryte, on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique jusqu'à précipitation complète de la baryte à l'état de sulfate, la dissolution renfermera l'acide chlorique. Il semblerait donc naturel de chercher à préparer directement le chlorate de baryte. On obtiendrait en effet, par l'action directe du chlore sur de l'eau de baryte ou de la baryte caustique délayée dans de l'eau, un mélange de chlorate et de chlorure. Mais ici la différence de solubilité des deux sels est trop faible pour qu'on puisse aisément les séparer.

On est obligé de prendre comme point de départ le chlorate de potasse, et de préparer, comme intermédiaire, le chlorate de baryte.

A une dissolution chaude et concentrée de chlorate de potasse, on ajoute de l'acide hydrofluosilicique : il se forme de l'hydrofluosilicate de potasse insoluble et l'acide chlorique est mis en liberté. Mais le fluosilicate de potasse est gélatineux, transparent : on ne peut voir si la précipitation est complète, et de peur de laisser de la potasse dans la dissolution, on ajoute un excès d'acide hydrofluosilicique. On filtre et, dans la liqueur qui renferme maintenant de l'acide chlorique libre et de l'acide hydrofluosilicique, on verse de l'eau de baryte.

Le fluosilicate de baryte insoluble est séparé par le filtre et le liquide renferme, en dissolution étendue, du chlorate de baryte que l'on décomposera par l'acide sulfurique.

La liqueur est débarrassée, par filtration, du sulfate de baryte, et si l'opération a été faite avec soin, elle ne doit plus contenir que de l'acide chlorique. On la concentre d'abord à une température peu élevée et enfin dans le vide sec.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide chlorique n'est pas connu à l'état anhydre. En dissolution étendue, c'est un liquide incolore et inodore, à saveur acide très prononcée. Il rougit la teinture de tournesol, puis la décolore.

Concentré dans le vide, c'est un liquide sirupeux, légèrement jaune, d'une odeur qui rappelle celle de l'acide azotique, qui a subi un commencement de décomposition.

D'après Kämmerer, le liquide le plus concentré que l'on puisse obtenir ainsi sans qu'il offre trace de décomposition, aurait pour composition $ClO^5,HO + 7H^2O^2$. Sa densité est alors 1,282.

L'hydrate d'acide chlorique n'a pas été solidifié; il devient visqueux à — 20°.

CHALEUR DE FORMATION.

M. Thomsen, en réduisant par l'acide sulfureux une solution étendue et titrée d'acide chlorique, et décomposant d'autre part le chlorate de potasse par la chaleur produite par la combustion de l'hydrogène, a obtenu les nombres suivants :

$$Cl + O^5 + HO + Aq = ClO^5HO \text{ étendu} \quad - 10^{cal},2$$
$$ClO^5K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^6 \quad + 9^{cal},8$$

Un nombre un peu différent a été obtenu par M. Berthelot en réduisant par l'acide sulfureux une solution renfermant un poids exactement connu de chlorate de baryte, qui est transformé intégralement en sulfate de baryte et acide chlorhydrique.

Ou :

$$ClO^6Ba \text{ dissous} + 6SO^2 = SO^4Ba + HCl \text{ étendu} + 5SO^4H \text{ étendu} \quad + 214^c,3$$
$$ClO^6Ba \text{ dissous} + SO^4H \text{ étendu} = ClO^6H \text{ dissous} + SO^4Ba \ (\text{à} + 19°) \quad + 4^c,6$$

d'où

$$ClO^6H \text{ étendu} + BaO \quad + 13,8$$

et

$$ClO^6H \text{ étendu} + 6SO^2 \text{ dissous} = 6SO^4H + HCl \quad + 209^c,7$$

et enfin

$$Cl + O^5 + HO + Aq = ClO^5,HO \quad - 12^{cal},0$$
$$ClO^5,HO \text{ étendu} = HCl \text{ étendu} + O^6 \quad + 16^{cal},8$$
$$ClO^5,KO \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^6 \quad + 11^{cal},0$$
$$ClO^5,NaO \text{ solide} = NaCl \text{ solide} + O^6 \quad + 12^{cal},3$$
$$ClO^5BaO \text{ solide} = BaCl \text{ solide} + O^6 \quad + 12^{cal},6$$

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide étendu peut être concentré par la chaleur, à une température peu élevée, mais si on essaye de le distiller, il se décompose en oxygène, chlore et acide perchlorique.

Lorsqu'on pousse trop loin la concentration dans le vide, il se colore en jaune et subit la même décomposition :

$$2\,ClO^5 = ClO^7 + Cl + O^3.$$

Les acides chlorhydrique et sulfhydrique le réduisent; le chlore est mis en liberté :

$$5\,HCl + ClO^5 = 5\,HO + 6\,Cl$$
$$5\,HS + ClO^5 = 5\,HO + Cl + 5\,S.$$

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse dissous dégage du chlore; c'est un oxydant énergique :

$$KO, ClO^5 + 6\,HCl = KCl + 6\,Cl + 6HO.$$

en solution.

Même étendu, l'acide chlorique transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique :

$$ClO^5 + 5\,SO^2 = Cl + 5\,SO^3.$$

Mais si l'acide sulfureux est en excès, le chlore en présence de l'eau forme de l'acide chlorhydrique :

$$ClO^5 + 6\,SO^2 + HO = HCl + 6\,SO^3.$$

L'acide phosphoreux est transformé en acide phosphorique, l'iode en acide iodique (préparation de l'acide iodique).

L'acide chlorique étendu n'agit pas tout d'abord sur la dissolution de permanganate de potasse, mais peu à peu cette dernière se décolore ; si l'on chauffe, la coloration disparaît plus rapidement. Cette réaction permettra de distinguer une dissolution d'acide chlorique, de la solution de chlore ou de l'acide hypochloreux. L'acide chlorique agit très énergiquement sur les matières organiques. Concentré, il oxyde l'alcool; il se forme du chlore, de l'eau et de l'acide acétique avec dégagement de chaleur; l'action peut être assez violente pour qu'il y ait inflammation. Un papier poreux, bien sec, que l'on plonge dans cet acide, brûle quand on l'en retire (Sérullas).

L'acide chlorique s'unit aux bases avec dégagement de chaleur. Quelques chlorates s'obtiennent, comme il a été dit plus haut, par l'action directe du chlore sur l'oxyde ou le carbonate en présence de l'eau.

On a indiqué plus haut la préparation du chlorate de baryte et ce dernier, par double décomposition avec un sulfate métallique, servira à préparer les autres chlorates (chlorate de potasse, chlorate d'argent). On ne connaît qu'un seul genre de chlorates, MO,ClO^5.

Les chlorates sont solubles dans l'eau et bien cristallisés. Le chlorate de potasse est peu soluble à froid dans ce liquide.

L'acide chlorique et les chlorates dissous ne sont pas précipités par le nitrate d'argent ; il y aura le plus souvent un louche provenant de la présence d'un peu de chlore libre ou du mélange d'un peu de chlorure au chlorate.

Les chlorates fusent sur les charbons ardents; par calcination ils laissent un résidu de chlorure et il se dégage de l'oxygène. L'acide sulfureux réduit leurs dissolutions et dans le liquide, aussi bien que dans la dissolution du sel calciné, on caractérisera l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent.

Lorsqu'on fait bouillir la solution d'un chlorate avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore; l'acide sulfurique donne de l'acide hypochlorique, reconnaissable à son odeur et à sa couleur.

Les chlorates ne jouissent pas des propriétés décolorantes des hypochlorites ; mais, après addition d'acide chlorique ou sulfurique, la décoloration des matières végétales se produit.

Dosage. — Pour doser l'acide chlorique, on le réduit par l'acide sulfureux, et l'on dose le chlore par les procédés connus.

ANALYSE.

La composition de l'acide chlorique a été déterminée par Gay-Lussac en décomposant le chlorate de potasse par la chaleur. Lorsqu'il ne se dégage plus d'oxygène, le résidu est du chlorure de potassium dont la composition est connue. La différence entre les poids du chlorate et du chlorure donne l'oxygène :

$122^{gr},5$ de chlorate de potasse se décomposent en
$74^{gr},5$ de chlorure de potassium
et $48^{gr},0$ d'oxygène.

Les $74^{gr},5$ de chlorure de potassium contiennent 39 grammes de potassium et $35^{gr},5$ de chlore; ce dernier poids est celui du chlore contenu dans l'acide. Puisque 39 grammes de potassium se combinent à 8 d'oxygène pour former la base, 40 représente le poids d'oxygène de l'acide.

Dans le chlorate de potasse, le poids d'oxygène de l'acide est au poids d'oxygène de la base dans le rapport de 5 à 1, et ce rapport servira de définition aux chlorates neutres. L'acide chlorique est donc formé de la combinaison de $35^{gr},5$ de chlore et 40 d'oxygène.

8 représentant l'équivalent de l'oxygène, et 35,5 celui du chlore, il en résulte que la formule de l'acide, supposé anhydre, est ClO^5.

La décomposition par la chaleur, et la détermination du rapport entre le poids du chlorure de potassium résidu et le poids d'oxygène dégagé, servent à fixer le nombre proportionnel du chlorure de potassium, rapporté à l'oxygène.

C'est le point de départ de la détermination numérique des équivalents du chlore, du potassium et de l'argent.

ACIDE PERCHLORIQUE

ClO^7Aq (ClO^4H + Aq).

L'acide perchlorique n'est connu qu'à l'état hydraté. Lorsqu'on traite le chlorate de potasse par l'acide sulfurique concentré, il se dégage du gaz hypochlorique, et il reste un résidu salin formé de bisulfate de potasse et d'un sel de potasse renfermant du chlore, plus oxygéné que le chlorate, et que le Comte Stadion caractérisa nettement comme un sel d'un acide nouveau.

Lorsque l'action de l'acide sulfurique sur le sel de potasse fut épuisée, que le mélange, chauffé au bain-marie à une température inférieure à + 60°, eut perdu sa couleur et son odeur caractéristiques, Stadion délaya le résidu dans l'eau et lava jusqu'à disparition de la réaction acide. Il resta sur le filtre un sel neutre, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. Chauffé, ce sel fondait, laissait dégager de l'oxygène et se transformait en chlorure de potassium. 100 de ce sel perdaient 45,92 pour 100 d'oxygène ; les 54,08 pour 100 de chlorure de potassium résidu contenaient 25,59 de chlore et 28,49 de potassium exigeant 5,82 d'oxygène pour former de la potasse; il en résultait que le nouvel acide était formé de :

O.	40,1
Cl	25,6

Le rapport de l'oxygène au chlore est, en nombre rond, de 8 à 5,1, ou en équivalents de 7 à 1.

Le sel a reçu de Stadion le nom de *chlorate oxygéné de potasse*.

En le distillant avec de l'acide sulfurique étendu d'un tiers d'eau, Stadion obtint un liquide acide, l'acide *chlorique oxygéné* ClO^7,Aq., qui, dans la nomenclature actuelle des composés oxygénés du chlore, est devenu l'*acide perchlorique*.

MODE DE FORMATION.

Indépendamment du mode précédent de préparation du perchlorate de potasse, Stadion en a indiqué un autre. Si l'on soumet à l'action de la pile une solution saturée de chlorate de potasse, il se dépose, au pôle positif, du perchlorate de potasse.

Mais il existe un moyen plus simple de préparation indiqué par Sérullas et qui consiste à décomposer partiellement, par la chaleur, le chlorate de potasse fondu. Lorsque ce sel commence à devenir pâteux et qu'il devient nécessaire d'élever davantage la température pour qu'il se dégage de l'oxygène, le résidu est formé par un mélange de perchlorate de potasse et de chlorure de potassium. On vérifie que tout le chlorate de potasse a été décomposé en traitant une fraction de cette matière par l'acide chlorhydrique qui se colore en jaune s'il reste du chlorate. On

pulvérise la masse saline et on la fait dissoudre dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante; le perchlorate de potasse cristallise par refroidissement et on le purifie par de nouvelles cristallisations.

On peut admettre que le dédoublement du chlorate de potasse s'est effectué suivant la réaction :

$$2(KO,ClO^5) = KO,ClO^7 + KCl + 4O.$$

Si la réaction se passait ainsi, 245 grammes de chlorate laisseraient dégager $22^{lit},2$ d'oxygène, soit environ 9 litres d'oxygène pour 100 de chlorate.

Mais, si la température est trop élevée, du perchlorate de potasse se décomposera, on obtiendra moins de perchlorate et le volume d'oxygène dégagé sera supérieur à celui que la première réaction a permis de calculer.

C'est du perchlorate de potasse ainsi préparé qu'on retire l'acide par la méthode de Stadion.

Mais il n'est pas indispensable de préparer préalablement le perchlorate de potasse. L'acide chlorique se dédouble en effet, comme on l'a vu antérieurement, sous l'action de la chaleur, en chlore, oxygène et acide perchlorique :

$$2ClO^5,Aq = ClO^7Aq + Cl + O^3,$$

et l'acide perchlorique aqueux distille sans décomposition (Sérullas).

Il suffira donc de distiller directement du chlorate de potasse avec de l'acide hydrofluosilicique.

L'électrolyse de l'acide chlorique ou d'une solution d'acide hypochlorique ou d'acide hypochloreux, ou de chlore, fournit de l'acide perchlorique au pôle positif.

PRÉPARATION.

1° *Par le perchlorate de potasse et l'acide sulfurique.* — Stadion distillait le perchlorate de potasse avec son poids d'acide sulfurique étendu d'un tiers d'eau. Jusqu'à 140°, il ne passe que de l'eau, puis il se produit des fumées blanches qui se condensent dans le récipient en un liquide acide. On débarrasse ce liquide d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique par la baryte et l'oxyde d'argent.

On obtient un acide plus concentré, l'acide perchlorique monohydraté ClO^7HO, en distillant une partie de perchlorate de potasse avec 4 parties d'acide sulfurique concentré. On enlève l'acide sulfurique entraîné en distillant dans une petite cornue chauffée avec précaution. On arrête la distillation dès qu'il apparaît des cristaux dans le col de la cornue.

2° *Par le perchlorate de potasse et l'acide hydrofluosilicique.* — On fait bouillir le perchlorate de potasse réduit en poudre avec de l'acide hydrofluosilicique en excès; il se forme du fluosilicate de potasse insoluble $KFl,SiFl^2$. Le liquide décanté est évaporé au bain-marie, puis distillé. Le point d'ébullition s'élève peu à peu à 200°; on recueille le liquide qui se dégage à partir de ce moment et qui constitue une solution concentrée d'acide perchlorique (Sérullas).

3° *Par le chlorate de potasse et l'acide hydrofluosilicique.* — C'est le pro-

cédé de préparation adopté par Roscoë dans son beau travail sur l'acide perchlorique. Lorsqu'on fait bouillir du chlorate de potasse avec un grand excès d'acide hydrofluosilicique, il se forme du fluosilicate de potasse insoluble et l'acide chlorique est mis en liberté. Pour la quantité d'acide hydrofluosilicique que peut fournir 1 kilogr. de spath fluor, Roscoë emploie 600 gr. de chlorate de potasse. Après refroidissement, et lorsque le précipité s'est déposé, on décante, on concentre par l'ébullition, ce qui fait déposer de nouveau du fluosilicate, jusqu'à l'apparition de fumées blanches d'acide perchlorique, et on distille. L'acide chlorique libre se décompose dans ces conditions en chlore, oxygène et acide perchlorique, comme l'avait constaté Sérullas.

Le liquide distillé renferme de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique qu'on élimine au moyen du perchlorate d'argent et du perchlorate de baryte.

4 kilogr. de chlorate de potasse ont donné environ 500 gr. d'acide concentré pur et formant un liquide incolore. C'est à l'aide de ce liquide que Roscoë prépare les hydrates d'acide perchlorique :

L'acide monohydraté	ClO^7,HO
L'hydrate cristallisé	$ClO^7,HO + H^2O^2$
L'hydrate liquide	$ClO^7,HO + 2H^2O^2$.

Lorsqu'on distille l'acide aqueux dans une cornue avec 4 fois son volume d'acide sulfurique concentré, des vapeurs blanches se dégagent à 110° et un liquide jaune, mobile, se condense dans le récipient ; c'est l'acide monohydraté.

Puis la température s'élève jusqu'à 200°, et il passe des gouttes oléagineuses qui, en se mélangeant au premier liquide, se concrètent en une masse cristalline constituant l'hydrate cristallisé $ClO^7,HO + H^2O^2$ de Sérullas.

Mais les corps ainsi obtenus sont souillés d'acide sulfurique : on les en débarrasse par distillation.

Si on chauffe à 110° les cristaux du second hydrate, ils se dédoublent en acide monohydraté liquide qui distille et, vers 200°, il passe à la distillation le liquide oléagineux qui, mélangé au premier, reforme les cristaux. On obtient également ces cristaux en ajoutant de l'eau à l'acide monohydraté.

Le liquide oléagineux qui, mêlé à l'acide monohydraté, forme l'hydrate cristallisé, est l'hydrate $ClO^7HO + 2H^2O^2$.

On l'obtient directement en distillant une solution étendue d'acide perchlorique ; il passe d'abord de l'eau, puis la température s'élève jusqu'à 203° et le liquide qui distille a une composition constante ; il renferme 71,6 p. 100 d'acide monohydraté.

4° *Procédé Schlœsing.* — L'insolubilité du perchlorate de potasse dans l'alcool à 40, signalée par Sérullas, peut être mise à profit pour séparer la potasse de la soude, même en présence des autres bases, chaux, magnésie, baryte. M. Schlœsing a indiqué, pour l'application facile de cette méthode analytique, un mode simple de préparation de l'acide perchlorique.

Le perchlorate de potasse est obtenu en chauffant, dans un ballon, 700 à 800 grammes de chlorate de potasse pur et fondu jusqu'à ce qu'ils aient perdu 7,5 p. 100 de leur poids. On reprend par l'eau bouillante, on refroidit brusquement la dissolution, et le perchlorate de potasse se dépose en petits cristaux. Ces derniers sont soumis à

un lavage méthodique, jusqu'à ce que la liqueur de lavage cesse d'être troublée par le nitrate d'argent.

Le perchlorate de potasse est transformé en perchlorate d'ammoniaque. Pour cela, on ajoute à une solution titrée d'acide hydrofluosilicique, un poids équivalent de perchlorate de potasse, on agite le mélange, et on chauffe au bain-marie vers 40°; la réaction n'est complète qu'au bout de un jour et demi à deux jours. Elle est terminée, lorsque l'ammoniaque ne donne plus de trouble dans la liqueur claire surnageante. On décante, on filtre, et l'on a une solution étendue d'acide perchlorique. La liqueur est concentrée par la chaleur, et la liqueur, abandonnée à elle-même, laisse déposer un peu de perchlorate de potasse. On sature alors par l'ammoniaque; on sépare par le filtre un abondant précipité de fer, silice, etc., et l'on purifie, par cristallisation, le perchlorate d'ammoniaque.

Lorsqu'on veut transformer le perchlorate d'ammoniaque en acide perchlorique, on décompose le sel par l'acide chlorhydrique additionné d'un excès d'acide nitrique. On concentre jusqu'à consistance sirupeuse et, par le repos, on sépare les dernières traces de perchlorate de potasse.

Si, en ajoutant de l'alcool, il ne se dépose pas de perchlorate de potasse, le liquide est pur; sinon, il sera nécessaire de tenir compte, dans une analyse, du perchlorate de potasse qu'elle peut renfermer encore.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Acide monohydraté, ClO^7, HO.

L'acide monohydraté, dont on vient de voir la préparation, a été obtenu par Roscoë sous la forme d'un liquide jaunâtre, mobile. Sa densité est 1,782 à 15°,5. Il peut être obtenu à l'état solide (Berthelot).

L'acide liquide, placé dans un mélange réfrigérant, cristallise. On décante l'eau mère; on laisse fondre les cristaux, on solidifie de nouveau et on obtient, en dernier lieu, un corps solide fusible vers + 15°.

C'est un corps très avide d'eau; il répand à l'air d'épaisses fumées.

La dissolution de l'acide liquide dans 100 fois son poids d'eau à + 19° dégage $20^{cal},3$. Ce chiffre surpasse la chaleur de dissolution des acides monohydratés; il est plus que double de celui de l'acide sulfurique monohydraté SO^3, HO.

L'acide monohydraté se décompose spontanément, même à l'abri de la lumière; il se colore peu à peu, et lorsqu'on le conserve dans des vases fermés, le dégagement gazeux, au bout de quelques jours, a atteint une tension telle, que les flacons peuvent être brisés.

Chauffé légèrement, il se décompose, il se colore et devient opaque par suite de la formation de l'hydrate cristallisé. La décomposition commence à 75°; à 92° il se dégage d'épaisses fumées blanches et il distille un liquide rouge renfermant probablement de l'acide hypochlorique. Cette instabilité explique qu'on ne puisse l'obtenir par la distillation directe du perchlorate de potasse et de l'acide sulfurique concentré. Dans cette préparation, il se dégage du chlore et de l'oxygène, une partie de l'acide monohydraté échappe à la décomposition et distille, enfin il passe à la distillation un acide plus hydraté.

Hydrate $ClO^7,HO+H^2O^2$. — On a confondu quelquefois cet acide avec l'acide monohydraté ou avec l'acide anhydre.

Pour l'obtenir, on ajoute à de l'acide monohydraté assez d'eau pour que le mélange se prenne en masse par le refroidissement. Les cristaux obtenus sont ordinairement colorés en jaune. Ils peuvent être obtenus volumineux par refroidissement d'un acide aqueux renfermant un excès d'eau. Ils répandent à l'air des fumées lanches et tombent en déliquescence. Ils fondent vers 50°.

La formation de l'hydrate solide, à partir de H^2O^2 liquide et de ClO^7,HO liquide, dégage $+12^{cal},6$.

La densité à l'état liquide est 1,811 à +50°.

Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

Comme l'acide monohydraté, l'hydrate solide ne peut être distillé sans décomposition ; il se dégage du chlore, de l'acide hypochlorique ; de l'acide monohydraté distille, puis, vers 200°, l'hydrate supérieur formé distille sans décomposition et, par son mélange avec l'acide monohydraté, reproduit le corps cristallisé.

Hydrate $ClO^7, HO+2H^2O^2$. — On a vu que l'acide perchlorique étendu, soumis à la distillation, perd d'abord de l'eau, puisque, la température s'élevant à 203°, il distille un liquide de composition invariable, renfermant 71,6 pour 100 d'acide monohydraté. On admet que ce liquide constitue un hydrate défini. La formule $ClO^7HO+2H^2O^2$ correspondrait à 73,6 d'acide monohydraté.

A partir de l'eau liquide et de l'acide monohydraté, on aurait :

$$ClO^8H \text{ liquide} + 2H^2O^2 \text{ liquide} = ClO^8H, 2H^2O^2 \text{ liq.} + 16^{cal}.0.$$

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Les propriétés chimiques de l'acide perchlorique diffèrent suivant qu'on a affaire à l'acide monohydraté ou à l'acide étendu ; ce dernier est beaucoup plus stable que l'acide monohydraté.

L'acide étendu n'est, en effet, réduit par aucun corps connu.

L'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'acide hydrosulfureux, l'acide iodhydrique, l'hydrogène libre, le zinc en présence des acides, l'amalgame de sodium, sont sans action. Il ne se décompose pas par l'électrolyse. Il présente une stabilité comparable à celle de l'acide sulfurique. Il rougit la teinture de tournesol sans la décolorer.

L'acide perchlorique monohydraté se comporte tout autrement ; tantôt il est sans action sur les corps oxydables, tantôt il les attaque avec une violence extrême. Il oxyde l'acide arsénieux, enflamme le gaz iodhydrique et l'iodure de sodium. Avec les corps hydrogénés, l'action est limitée par la formation d'eau qui tend à former, avec l'acide non décomposé, un hydrate plus stable. Si on le mélange à l'alcool et si on distille, on obtient de l'éther ; il arrive parfois cependant qu'il détone avec l'alcool absolu. Mais la décomposition brusque se produit toujours avec l'éther anhydre.

Il attaque très vivement la peau, enflamme le bois et le papier.

D'après Kämmerer, le brome déplacerait le chlore de l'acide perchlorique pour donner un acide hyperbromique ; ce fait a été contredit par Muir.

CHALEUR DE FORMATION

M. Berthelot a déterminé la chaleur de formation de l'acide perchlorique et des perchlorates à partir des éléments. On a :

$Cl + O^8 + H$	$= ClO^8H$ liq.	$+ 19^{cal},1$	
$Cl + O^8 + H +$ Eau	$= ClO^8H$ étendu	$+ 39$	$,35$
$Cl + O^8 + K$	$= ClO^8K$ dissous	$+ 100$	$,4$
—	— solide	$+ 112$	$,5$
$Cl + O^8 + Na$	$= ClO^8Na$ solide	$+ 100$	$,2$
—	— dissous	$+ 96$	$,7.$

L'énorme quantité de chaleur dégagée dans la réaction de l'acide monohydraté sur l'eau, permettra de se rendre compte des différences d'actions des acides concentrés et étendus.

Si l'on compare la chaleur de formation des chlorates et des perchlorates, on trouve que la transformation d'un perchlorate en chlorure est accompagnée d'une absorption de chaleur. On a, en effet, pour le sel de potasse :

$$ClO^8K \text{ solide} = KCl \text{ solide} + O^8 - 7^{cal},5.$$

Cette réaction ne saurait donc devenir explosive comme celle du chlorate.

Au contraire, la transformation du chlorate en chlorure et perchlorate se fera avec dégagement de chaleur :

$$4ClO^6K = 3ClO^8K + KCl \text{ dégagerait} + 63 \text{ calories}$$

à la température ordinaire.

En se combinant avec les bases, l'acide perchlorique ne forme qu'une seule classe de sels, les perchlorates MO,ClO^7 ; c'est un acide monobasique.

CARACTÈRES DES PERCHLORATES

Le perchlorate de potasse est peu soluble dans l'eau froide ; il exige 65 parties d'eau à $+ 15°$ pour se dissoudre ; mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne cristallisé par refroidissement.

Les autres perchlorates sont très solubles, déliquescents, et solubles dans l'alcool. L'acide perchlorique précipite les sels de potasse, et Sérullas a indiqué ce moyen pour séparer la potasse de la soude ; l'alcool dissout, en effet, le perchlorate de soude sans toucher au sel de potasse.

Calcinés au rouge, les perchlorates se transforment en chlorures avec dégagement d'oxygène. Ce caractère leur est commun avec les chlorates, mais on les dis-

tingue de ces derniers en ce qu'ils ne sont pas jaunis par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Les perchlorates ne précipitent pas par le nitrate d'argent.

USAGES.

L'insolubilité du perchlorate de potasse dans l'alcool permet de séparer la potasse de la soude, même en présence de la chaux, de la magnésie, de la baryte, pourvu que la liqueur ne renferme pas d'acide phosphorique et qu'on ait préalablement éliminé l'acide sulfurique par le chlorure de baryum (Sérullas).

M. Schlœsing a indiqué un mode de préparation simple de l'acide perchlorique et décrit la pratique du dosage de la potasse par cette méthode (*Comptes rendus*, novembre 1871, et *Traité d'analyse des matières agricoles*, par L. Grandeau, page 96).

ANALYSE.

On a vu comment Stadion avait déterminé la composition de l'acide perchlorique en décomposant, par la chaleur, le perchlorate de potasse, et en a déduit la formule ClO^7 correspondant à l'acide supposé anhydre. Cette composition a été vérifiée par Gay-Lussac.

Reste à déterminer la proportion d'eau contenue dans un hydrate.

On dissout, dans l'eau, un poids connu de cet hydrate, on ajoute un excès de carbonate de potasse, et enfin de l'acide acétique jusqu'à réaction acide. On évapore à sec, on lave à l'alcool pour enlever l'excès d'acétate; du poids de perchlorate on déduit le poids de l'acide anhydre que renfermait l'hydrate étudié. En décomposant ce poids de perchlorate par la chaleur, et dosant le chlore du chlorure de potassium résidu, on vérifie en même temps la pureté de cet acide.

BIBLIOGRAPHIE.

Chlore.

Berthelot. — Annales de chimie et physique (5), t. II, p. 322. — (5), t. V, p. 323.
Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. LXXXIX, p. 880; t. XCI, p. 251, 194, 191.
Mécanique chimique, t. II, p. 481 à 500.
Berthollet. — Ann. ch. et ph., t. II.
Bunsen et Roscoë. — Poggendorff's Annalen, t. C, p. 43, 481; t. CI, p. 235; t. CVIII, p. 193.
Crafts. — Sur la densité du chlore à de hautes températures. Comptes rendus, t. XC, p. 183-309.
Davy. — Annales de chimie, octobre 1810.
Davy (J. et H.). — Ann. ch. et phys., t. LXXXVII (1813).
Davy et Faraday. — Philosophical transactions (1823), p. 160 à 198.
Debray. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. LXIX, p. 984.
Dettmer. — Annalen der Pharmacie, t. XXXVIII, p. 35, et Comptes rendus, t. LXXIII, 1871.
Ditte, Sur les spectres des corps appartenant aux familles de l'azote et du chlore. — Comptes rendus de l'Ac. des Sc., t. LXXIII (1871).
Ditte. — Encyclopédie chimique. — Exposé de quelques propriétés générales des corps, p. 202 et 292.
Dumas. — Traité de chimie, t. V, p. 99 (1835).
Ann. ch. et phys., t. LXXIII, p. 75.

Favre et Silbermann. — Ann. ch. et phys. (3), t. XXXVII, p. 500.
Faraday. — Quarterly Journal of Science, t. XV, p. 71; Ann. ch. et phys. (3), t. XXIII, p. 523.
Fischer. — Philosophical transactions (1878), p. 409.
Gautier. — Deutsche chemische Gesellschaft (1875), p. 287.
Gay-Lussac. — Ann. ch. et phys. (3), t. VII, p. 113.
Gay-Lussac et Thénard. — Recherches physico-chimiques, t. II, p. 93. 129, 156, 189, 193.
Gernez. — Comptes rendus, t. LXXIV (1872), p. 660.
Göpner. — Deutsche chemische Gesellschaft (1875). p. 287.
Hautefeuille et Troost. — Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 946.
Isambert. — Etude du chlorure de soufre. — Comptes rendus, t. LXXXVI. p. 481. — Dissociation de l'hydrate de chlore. — Comptes rendus, t. LXXXVI. p. 664.
Kämmerer. — Deutsche chemische Gesellschaft, 1876.
Lavoisier. — Traité élémentaire de chimie (Œuvres complètes), t. I.
Ludwig. — Deutsche chemische Gesellschaft (1868), p. 232.
Lieben. — Comptes rendus, t. LXXXIX (sur la densité du chlore aux températures élevées).
Meyer (V. et Carl). — Berichte der deutschen chemische Gesellschaft, t. XII, p. 1115, 1196, 1284.
Melsens. — Comptes rendus, t. LXXVI, p. 92; t. LXXVII, p. 781.
Mermet. — Bulletin Soc. chimiq., t. XXI, p. 541.
Nicklès. — Ann. ch. et phys. (4), t. V, p. 162.
Pelouze. — Ann. ch. et phys. (3), t. VII, p. 188.
Regnault. — Ann. chimie et phys. (1835), t. LVIII, p. 308.
Rose (H.). — Ann. ch. et phys., t. LXX, p. 278.
Salet. — Ann. ch. et phys. (4), t. XXVIII.
Schiff. — Deutsche chemische Gesellschaft (1875), p. 419.
Schlœsing. — Comptes rendus, t. IV, p. 284, et Traité d'analyse des matières agricoles de M. Grandeau. p. 74.
Watson Smith. — Chemical news, t. XXXIX, p. 49.

Acide chlorhydrique.

Berthelot — Annales de l'École normale supérieure, t. VI, supplément, p. 63.
Ann. ch. et phys. (5), t. IV, p. 460, 488, 467.
Bineau. — Recherches sur les combinaisons de l'eau avec les hydracides. — Ann. ch. et phys. (3), t. VII, p. 260.
Davy et Ure. — Handbuch der Chemie von Gmelin, t. I, p. 744.
Deville (H. Sainte-Claire). — Comptes rendus, t. LX, p. 317.
Kolb. — Comptes rendus, t. LXXIV, p. 737.
Bulletin Soc. chimiq., t. XVII, p. 280.
Pierre (I.) et Puchot. — Comptes rendus, t. LXXXII (1876), p. 45.
Roscoë et Bunsen. — Poggendorff's Annalen. t. C, p. 43, 481; t. CI, p. 235; t. CVIII, p. 193.
Roscoë et Dittmar. — Annalen der Chemie und Pharmacie. t. CXLII, p. 317. 1859.
Silbermann et Favre. — Ann. chimie et phys., t. XXXVII, p. 500.
Wittz. — Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, t. LXXXII, p. 329.

Acide hypochloreux.

Balard. — Recherches sur la nature des combinaisons décolorantes du chlore (Ann. ch. et phys. t. LVII, p. 225.
Berthelot. — Ann. ch. et phys. (5), t. V, p. 338.
Berthollet. — Journal de phys., t. II, p. 217, 1788.
Berzélius. — Sur les combinaisons décolorantes du chlore avec les bases (2), t. XXXVIII, p. 208.
Gay-Lussac. — Sur les combinaisons du chlore avec les bases. — Ann. ch. et phys. (3), t. V, p. 273.
Discussion de quelques observations de M. Pelouze sur les mêmes corps considérés à l'état cristallisé et à l'état amorphe. — Ann. (3), VII, p. 113.
Gernez. — Spectre d'absorption, comptes rendus, t. LXXIV. p. 803.
Martens. — Ann. ch. et phys., t. LXI, p. 263.
Millon. — Note sur l'acide hypochloreux et les chlorures de soufre (3), t. XXIX, p. 506.
Pelouze. — Mémoire sur l'acide hypochloreux, suivi de quelques observations sur les mêmes corps considérés à l'état amorphe et à l'état cristallisé. — Ann. ch. et phys. (3), t. VII, p. 176.
Soubeiran. — Ann. ch. et phys., t. XLVIII, p. 113.
Stas. — Mém. de l'Acad. de Bruxelles, t. XXXV, 1865. p. 92.

Acide chloreux.

Brandau. — Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLI, p. 340.
Carius. — — t. CXLIII, p. 315.

Garzarolli-Thurnlackh. — Deutsche chemische Gesellschafft, t. XIV, p. 28.
Garzarolli-Thurnlackh et de Hayn.—Liebig's Annalen der Chemie, t. CCIX, p. 203, et Bulletin Société chimique, t. XXXVII, p. 401.
Millon. — Mémoire sur les combinaisons oxygênées du chlore (3), t. VII, p. 298.

Acide hypochlorique.

Calvert et Davies. — Ann. der Chemie und Pharmacie, t. CX, p. 344.
Davy (H). — Ann. ch. et phys. (2), t. I, p. 76, et Philosophical Transactions. 1815, p. 214.
Gay-Lussac. — Notes annexées au mémoire du comte Stadion (loc. cit.).
Sérullas. — Ann. ch. et phys. (2), t. XLV, p. 270.
Stadion (comte Fr.). — Ann. ch. et phys. (2), t. VIII, p. 406.

Euchlorine.

Davy. — Philosophical transactions, 1811, p. 155, et Ann. ch., t. LXXIX, p. 316. Ann. ch. et phys., t. I, p. 76.
Gay-Lussac. — Note annexée au mémoire de Stadion. — Ann. ch. et phys. (2), t. VIII, p. 406.
Soubeiran. — Ann. ch. et phys. (2). t. XLVIII, p. 113.

Acide chlorique.

Berthelot. — Ann. ch. et phys. (5), t. X, p. 377.
Berthollet. — Journal de physique, t. II. p. 217, 1788.
Gay-Lussac. — Ann. de chimie, t. XCI. p. 108.
Kämmerer. — Poggendorff's Annalen, t. CXXXVIII. p. 399.
Sérullas. — Ann. ch. et phys., t. XLV, p. 203.
Thomsen. — Berichte der deutschen chemische Gesellschafft (1873), p. 431-1504, et Journal für praktische Chemie, t. XI, p. 138.

Acide perchlorique.

Berthelot. — Comptes rendus, t. XCIII. p. 240.
Gay-Lussac. — Annales ch. et phys. (2), t. VIII.
Roscoë. — Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXI, p. 346, et Annales ch. et phys. (3), t. LXV, p. 233.
Schlœsing. — Comptes rendus (novembre 1871) et Traité d'analyse des mat. agric. de L. Grandeau, p. 96.
Sérullas. — Ann. ch. et phys. (2), t. XLV, p. 270; t. XLVI, p. 294 et 323.
Stadion. — Ann. ch. et phys. (2), t. VIII, p. 408.

BROME

Par **M. A. JOLY.**

Br.

Équivalent, poids atomique.	80
Densité de vapeur.	5,54
Équivalent en volume.	2
Densité rapportée à l'hydrogène.	80
Poids du litre de vapeur.	$7^{gr},16$

Par l'ensemble de ses réactions, le brome vient se placer entre le chlore et l'iode; il accompagne ces corps simples dans toutes les combinaisons métalliques naturelles, dans l'eau de mer notamment; c'est là que Balard signalait sa présence en 1822, et, dans un beau mémoire devenu classique, indiquait son extraction et l'étudiait en détail.

En traitant par le chlore la lessive de varech ou l'eau-mère des salines, *Balard* remarqua que la liqueur se colorait en jaune. Cette couleur disparaissait peu à peu à l'air libre, les alcalis la détruisaient. Le liquide distillé laissait dégager des vapeurs rutilantes qui se condensaient en gouttelettes rouges, et le corps ainsi obtenu, indécomposable par la pile, et qui présentait d'ailleurs des propriétés chimiques voisines de celles du chlore et de l'iode, Balard l'appela *brome* (βρῶμος, mauvaise odeur).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le brome, pris sous une assez grande épaisseur, est un liquide brun foncé, presque noir; en couches minces, il est rouge hyacinthe. Son odeur forte et désagréable rappelle celle des oxydes du chlore et lui a fait donner son nom; ses vapeurs attaquent les muqueuses de l'organe respiratoire.

Sa densité a été trouvée égale à 2,966 par Balard; Lœvig a trouvé 2,98 à 2,99 pour la température + 15°; Isidore Pierre donnait 3,187 à 0°. Ramsay a déterminé la densité du brome à la température d'ébullition, ainsi que son volume

spécifique et son volume atomique, et donne comme moyenne de quatre détermi-nations :

Poids spécifique.	2,9483
Volume spécifique.	0,3392
Volume atomique.	27,155

La température de solidification du brome varie dans des limites très étendues, suivant les divers expérimentateurs. Balard avait trouvé qu'il n'était pas encore solidifié à — 18° ; Liebig donnait — 25° comme point de solidification ; Sérullas, — 18° à — 20° ; Isidore Pierre, — 7°,5 ; Roscoë, — 22° ; Grup-Bezanez, — 7°,5 ; Regnault, — 7°,52.

Suivant Baumhauer, quand le brome est sec et pur, il se solidifie à — 24°,5 et la présence d'une petite quantité d'eau élèverait notablement le point de solidification.

Avec du brome purifié avec soin, J. Philipp (*Deutsche Chemische Gesellschaft*, XII, 1424) a obtenu la solidification vers — 7°,2 à — 7°,3 sans qu'il ait été constaté de phénomène de surfusion. — L'iode n'a pas une action sensible sur le point de solidification du brome, mais 4 à 5 pour 100 de chlore abaissent le point de solidification à — 15°.

Suivant Baumhauer, le brome solide constituerait une masse cristalline rouge brun, tandis qu'on le décrit généralement comme un corps solide qui se rapproche de l'iode.

Le brome bout à + 63° sous la pression de 0m,759 (I. Pierre).

Les vapeurs sont d'un rouge orangé très intense ; il suffit de verser une goutte de brome dans un grand ballon de verre pour que l'atmosphère soit immédiatement fortement teinte.

La densité de vapeur est 5,54 (Mitscherlich), nombre identique à la densité théorique $80 \times 0,069 = 5,52$.

La densité, rapportée à l'hydrogène, est 80 et l'équivalent en volume 2, comme celui de l'hydrogène.

Le poids du litre de vapeur de brome, dans les conditions normales de température et de pression, est 7gr,16.

La densité de vapeur du brome diminue notablement lorsqu'elle est déterminée à température élevée.

Dans une première série de déterminations faites sur la densité du chlore, du brome et de l'iode, par la méthode de Meyer modifiée, Crafts avait obtenu

5,24 à 445°
4,48 } à la température la plus élevée du four Perrot
4,39 } (1500° au maximum).

V. Meyer et H. Züblin (*Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. XIII, p. 405, 1880) ont trouvé pour le brome libre :

5,58 dans la vapeur d'eau,

et des nombres compris entre 4,30 et 3,78 à *haute température*.

En décomposant par la chaleur le bromure de platine, à la plus haute tempéra-

ture du four Perrot (1570°?), les mêmes expérimentateurs ont obtenu pour la densité du *brome naissant* :

3,78	3,64

c'est-à-dire les $\frac{2}{3}$ de la densité normale.

Si l'on écarte ces dernières déterminations, où la présence du platine peut introduire quelques causes d'erreur, il résulte des expériences de Crafts que le rapport entre la densité trouvée à haute température et la densité théorique est, pour le brome, environ 0,8. Le brome vient se placer ainsi entre le chlore et l'iode. Crafts a trouvé, en effet, que pour le chlore la densité ne variait pas sensiblement, contrairement à l'opinion de Meyer, tandis que pour l'iode, le rapport des densités tendait vers 0,6[1].

La chaleur de vaporisation est 50,95 (Regnault) :

Les chaleurs spécifiques moyennes ont été déterminées par Regnault :

A l'état solide. . . .	0,08432 à — 51°
— liquide. . . .	0,107 entre 0° et 16°
— gazeux. . . .	0,05526

Le brome est soluble dans environ 33 fois son poids d'eau à + 15° ; la solution non saturée est d'un jaune pur intense, la solution saturée d'un rouge légèrement orangé. Comme cette dissolution jouit des propriétés oxydantes de la solution de chlore, et qu'il n'y a rien de plus facile que de la préparer, elle constitue un réactif fort précieux.

La solubilité est, pour 100 parties d'eau :

5°.	3,600
10°.	3,327
15°.	3,226
20°.	3,208
25°.	3,167
30°.	3,126

(Dancer.)

Le brome est beaucoup plus soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther ; ce dernier dissolvant est fréquemment employé pour enlever le brome disséminé dans une grande masse d'eau. Mais il ne faut pas oublier que le brome réagit à la longue sur ce liquide et sur l'alcool, comme le ferait le chlore ; l'acide sulfurique n'en dissout que de très petites quantités, ce qui permet de conserver le brome sous une couche de ce liquide sans qu'il soit nécessaire que les flacons soient hermétiquement fermés.

La chaleur de dissolution du brome dans un grand excès d'eau est, pour $Br^2 = 160$ à l'état *gazeux*, de $8^{cal},5$ (Thomsen-Regnault).

1. Voir, pour la description de la méthode et la détermination des températures, le mémoire de Crafts et Meyer. Bulletin de la Société chimique, XXXIII, 501-550 — XXXIV, 2.

SPECTRE DU BROME.

M. Salet (*Ann. de Chimie et de Physique* (5), XXVIII, 26) a déterminé les longueurs d'onde du spectre donné par le brome dans le tube excitateur. L'étincelle était jaune et les raies principales étaient :

		Longueurs d'onde.		
		λ = 699 environ		
		663 environ		
		658		
		655,5		
Br α		635,6		
Br β petit groupe la plus grosse raie		616,5		
		588		
Br γ		584 double		
Br δ		572		
Br ε		560		
Bande résoluble		551,5	550	549,5
Bande résoluble		545	542,5	
Br ζ	1	535,5		
	2	531		
		527,5		
		526,5		
	3	524		
	4	518,5	516,9 Plücker	
	5	516,5		
Br η		506		
Br θ		495		
Br μ	1	481,5	479,5	Plücker
	2	478,5	476,6	Plücker
		472,0		
Br ν		470,5	469,1 Plücker	
		467,5		
		462,0		
		454,2		
		448,5		
Br π		436,7		
Vagues		428,7		
		425		
		418		
Br ρ		398		

Lorsqu'on se sert, comme source électrique, de la bobine d'induction à gros fils,

on observe que l'étincelle est nuageuse et entourée d'une gaine moins lumineuse et couleur de feu. L'effet est surtout sensible si l'électrode négative, qui s'échauffe toujours le plus, est au-dessous de l'autre, de façon que l'étincelle suive une colonne ascendante de gaz chaud. Vient-on à diminuer la quantité d'électricité en retirant partiellement le zinc de la pile du liquide excitateur, l'étincelle devient nette et sinueuse; elle présente le même aspect qu'avec la machine de Holtz. Dans le premier cas, on observe dans le spectre les lignes α et β accompagnées des raies rouges presque seules. L'auréole lumineuse fournit un spectre continu ; c'est de la vapeur de brome chauffée au rouge. Dans le second, on voit avec une grande netteté les raies réfrangibles; c'est le spectre des hautes températures. Il y a cependant dans ce cas moins de chaleur dégagée, mais celle-ci est répartie sur une masse de gaz bien plus faible. Les déterminations α, β, μ ont été faites d'après les raies voisines du gaz.

Le spectre d'absorption du brome a été un des premiers connus. Il est très analogue à celui de l'iode, mais non pas identique avec lui comme le croyait Miller. Il y a deux spectres du brome, car la vapeur rouge du brome à la température ordinaire ne peut être que du brome pur, et il en est de même de celle dans laquelle on fait passer l'étincelle.

Les vapeurs de brome donnent à la flamme de l'hydrogène une couleur jaune de laiton et la rendent assez lumineuse.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le brome se comporte comme le chlore vis-à-vis des métalloïdes : il s'y combine directement avec dégagement de chaleur, sauf avec l'oxygène, l'azote et le carbone.

L'hydrogène et la vapeur de brome ne se combinent pas sous l'influence de la lumière solaire; mais si l'on introduit dans le mélange un corps porté au rouge, il se forme de l'acide bromhydrique; la réaction ne se propage pas dans toute la masse, il n'y a combinaison qu'autour du corps incandescent (Balard).

La combinaison du brome et de l'hydrogène a lieu également lorsqu'on fait passer des vapeurs de brome et de l'hydrogène sec dans un tube chauffé au rouge; si l'on enflamme un jet d'hydrogène chargé de vapeurs de brome, on voit se former d'abondantes fumées blanches d'acide bromhydrique.

Corenwinder a obtenu la combinaison complète de l'hydrogène et des vapeurs de brome au moyen de la mousse de platine.

Avec le soufre, le sélénium et le tellure, le brome forme directement les composés :

S^4Br^2	Se^4Br^2	»
»	»	Te^2Br^2
»	Se^2Br^4	Te^2Br^4

Le brome et le phosphore réagissent avec une extrême violence : il y a combinaison instantanée si l'on projette un fragment de phosphore dans du brome liquide, et il convient de prendre quelques précautions pour répéter cette expérience, car fréquemment il y a projection de phosphore.

On ne fait généralement réagir le phosphore ordinaire et le brome qu'en présence d'un dissolvant, le sulfure de carbone par exemple.

Suivant les proportions des corps réagissants, il se forme deux composés :

$PhBr^3$ $PhBr^5$

L'arsenic et l'antimoine pulvérisés et projetés sur du brome liquide y brûlent lentement ; pour préparer le bromure d'arsenic, on fait réagir les deux métalloïdes en présence du sulfure de carbone.

Le bromure de bore $BoBr^3$ s'obtient en dirigeant la vapeur de brome sur le bore amorphe ; il se forme également du bromure de silicium Si^2Br^4 lorsque les vapeurs de brome passent sur du silicium cristallisé chauffé au rouge.

Il existe un chlorure de brome, un bromure d'iode IBr.

Dans tous ces réactions, le dégagement de chaleur est moindre que lors de la formation des composés correspondants du chlore. Les nombres suivants résument les déterminations faites par MM. Berthelot et Ogier :

				cal.	
H + Br gaz.	=	HBr	gaz	+ 13,5	
Ph + Br^3 gaz.	=	$PhBr^3$	liq.	+ 54,6	Berthelot et Louguinine.
Ph + Br^5 gaz.	=	$PhBr^5$	sol.		Ogier.
As + Br^3 gaz.	=	$AsBr^3$	crist.	+ 59,1	Berthelot.
Si^2 + Br^4 gaz.	=	Si^2Br^4	liq.	+ 120,4	Berthelot.
Bo + Br^3 gaz.	=	$BoBr^3$	liq.	+ 73,1	Berthelot.
S^2 + Br gaz.	=	S^2Br	sol.	+ 5,0	Ogier.
I + Br gaz.	=	IBr	sol.	+ 11,9	Berthelot.

Les composés que forme le brome avec l'oxygène et le carbone ne s'obtiennent qu'indirectement ; les composés oxygénés, comparables aux composés oxygénés du chlore, se détruisent avec dégagement de chaleur et seraient formés par conséquent à partir des éléments, avec absorption de chaleur : ce sont des composés explosifs.

Les bromures de carbone résultent de la substitution complète du brome à l'hydrogène dans les carbures d'hydrogène.

Brome et métaux. — La combinaison du brome avec les métaux a lieu également avec dégagement de chaleur ; elle s'obtient par l'union directe du métal et du métalloïde, soit liquide, soit gazeux, pour les uns sans qu'il soit nécessaire d'élever préalablement la température, pour d'autres, au contraire, quand on dirige les vapeurs de brome sur le métal chauffé. Ainsi le potassium produit une violente explosion quand on le projette sur du brome sec ; mais on peut conserver, pendant des mois, du sodium en présence du brome bien *sec*, sans qu'il soit altéré à 100° ; à 200°, il est à peine corrodé.

L'étain brûle dans la vapeur de brome en donnant le bibromure ; le bismuth, le fer et le mercure se transforment en bromures dans la vapeur du brome, sous l'action de la chaleur.

En présence de l'eau, le brome dissout l'or, mais il est sans action sur le platine.

En général, la chaleur de formation d'un bromure, à partir du métal et du brome en vapeur, est inférieure à la chaleur de formation des chlorures correspondants,

ainsi qu'il résulte de l'examen du tableau suivant, dont les nombres sont empruntés aux déterminations de MM. Berthelot et Thomsen.

		Cal.
Bromure de potassium.	K + Br	+ 100,4
— sodium	Na + Br	+ 90,7
— calcium	Ca + Br	+ 75,8
— strontium	Sr + Br	+ 84,0
— zinc	Zn + Br	+ 45,1
— cadmium.	Cd + Br	+ 42,1
— plomb.	Pb + Br	+ 38,5
— thallium.	Tl + Br	+ 46,4
Protobromure d'étain	Sn + Br	+ 55,5
Bibromure d'étain	Sn + Br^2	+ 58,7
Sous-bromure de cuivre	Cu^2 + Br	+ 50,0
Protobromure de cuivre	Cu + Br	+ 21,4
Sous-bromure de mercure	Hg^2 + Br	+ 59,2
Protobromure de mercure.	Hg + Br	+ 30,4
Bromure d'argent	Ag + Br	+ 27,7
Sous-bromure d'or	Au^2 + Br	+ 5,0
Sesquibromure d'or.	Au^2 + Br^3	+ 24,1
Bromure d'aluminium.	Al^2 + Br^3	+ 44,2×3

Ces réactions sont rapportées au brome gazeux et au bromure solide.

Si la combinaison était effectuée à partir du brome liquide, il faudrait diminuer les nombres de 4 calories.

Le chlore, gazeux ou en dissolution, déplace le brome de ses combinaisons métalliques; cette réaction est conforme aux données thermiques. Mais l'inverse aura lieu avec l'iode; c'est le brome qui le déplacera des iodures; la chaleur de formation des iodures est, en effet, inférieure comme on le verra ultérieurement à celle des bromures et des chlorures.

Le brome est beaucoup plus soluble dans les solutions de bromures alcalins que dans l'eau pure. En ajoutant du brome en excès à une solution concentrée de bromure de potassium, il se produit une élévation de température considérable et le bromure *en excès distille*. La liqueur est d'un brun noir et on peut l'étendre sans qu'il se dépose de brome. On admet qu'il s'est formé un tribromure KBr^3.

La dissolution du brome dans une liqueur ayant comme composition $KBr + 28H^2O^2$ (Br^2 en présence de 5 Br environ) a dégagé, à + 15°, $5^{cal},53$ (Berthelot).

A partir du brome gazeux on aurait eu $+ 11^{cal},5$. Le bromure de potassium solide absorbe le brome en formant un composé orangé et cristallin. On aurait, pour la formation à l'état solide :

$$KBr \text{ solide} + Br^2 \text{ gaz.} \ . \ . \ . \ + 10^{cal},9$$

nombre identique avec la chaleur de formation du triiodure de potassium. On n'a d'ailleurs affaire ici qu'à des composés dissociés.

Brome et eau. — Hydrate. — Comme le chlore, le brome forme avec l'eau un

hydrate $Br + 10\,HO$, que l'on obtient en refroidissant, à 0°, le brome en présence d'une petite quantité d'eau ou en faisant passer des vapeurs de brome dans un tube humide et maintenu vers 4° à 6° (Lœwig). Cet hydrate se décompose vers 15°.

Les vapeurs de brome et d'eau passant dans un tube chauffé au rouge vif donnent de l'oxygène et de l'acide bromhydrique. Mais la réaction est fort incomplète. On verra en effet, en étudiant l'acide bromhydrique, qu'à une température peu élevée (500°), température à laquelle ni cet hydrate ni la vapeur d'eau ne sont dissociés, la réaction inverse

$$O + HBr = HO + Br$$

a lieu intégralement. La décomposition incomplète de la vapeur d'eau par le brome à température élevée est due probablement à une dissociation préalable de la vapeur d'eau.

La réaction $Br + HO = HBr + O$ (tous corps gazeux) serait, en effet, endothermique.

A la lumière solaire, l'eau de brome est décomposée avec dégagement d'oxygène, formation d'acide bromhydrique et, probablement, d'une petite quantité d'acide hypobromeux ou bromique.

Mais cette formation d'acide bromhydrique, résultat de la décomposition de l'eau par le brome, est surtout facile à réaliser en présence d'un corps susceptible d'oxydation : comme le chlore, le brome jouera le rôle de corps oxydant en présence de l'eau.

Nombreuses et importantes sont les réactions de ce genre dont le mécanisme est identique à celui qui a été étudié à propos du chlore ; l'oxydation, la formation des hydrates secondaires d'acide bromhydrique, apportent un supplément d'énergie susceptible de transformer la réaction endothermique du brome sur la vapeur d'eau en une réaction exothermique. Ainsi le brome transforme l'acide sulfureux dissous en acide sulfurique ; la réaction

$$SO^2 \text{ dissous} + Br \text{ liq} + 2HO = SO^4H \text{ étendu} + HBr \text{ étendu}$$

dégage $+ 26^{cal},7$.

Mais il y a lieu de remarquer que cette réaction ne pourra se produire qu'en solution étendue ; en solution concentrée, c'est la réaction inverse qui aurait lieu :

$$SO^4H + HBr = SO^2 + 2HO + Br.$$

Le brome transforme l'acide arsénieux en acide arsénique, les sels de protoxyde de fer en sels de sesquioxyde, le phosphore en acide phosphoreux et acide phosphorique.

L'hydrogène phosphoré, si le brome agit en excès en présence de l'eau, sera brûlé et transformé en acide phosphorique :

$$PhH^3 + 8Br + 5HO = PhO^5 + 8HBr$$

de même :

$$AsH^3 + 8Br + 5HO = AsO^5 + 8HBr$$

Il oxydera les sulfures ; ainsi le cinabre, au contact de l'eau bromée, sera transformé en chlorure de mercure et le soufre en acide sulfurique :

$$HgS + 4Br + 4HO = SO^3,HO + HgBr + 3HBr.$$

L'action du brome sur les oxydes métalliques doit être étudiée dans deux circonstances différentes :

1° Les deux corps sont secs ;

2° La réaction a lieu en présence de l'eau.

Le brome change en bromures la plupart des oxydes métalliques avec mise en liberté d'oxygène, lorsqu'on fait passer des vapeurs de brome sur ces oxydes métalliques fortement chauffés.

Pour la plupart des métaux, la chaleur de formation du bromure est supérieure en en effet à celle de l'oxyde. M. Berthelot a étudié en détail les réactions qui se passent entre le brome et les oxydes métalliques d'une part, l'oxygène et les bromures de l'autre, et constaté que le sens des réactions est bien conforme aux indications thermiques.

L'oxygène et le brome se feront cependant équilibre vis-à-vis du zinc et du magnésium, avec formation intermédiaire d'oxybromures. Ainsi l'oxygène sec déplacera partiellement le brome du bromure de zinc chauffé jusqu'à sa température de volatilisation ; il restera un résidu d'oxybromure.

Mais la réaction inverse aura lieu avec les métalloïdes et avec l'aluminium et l'étain qui, dans les réactions générales, se rapprochent des métalloïdes.

Ainsi le bromure d'aluminium, chauffé au rouge sombre, brûle dans l'oxygène ; la réaction

$$O^3 + Al^2Br^3 = Al^2O^3 + Br^3$$

dégage $+ 62^{cal},2$.

Il en sera de même du bromure stanneux SnBr, qui se transformera en acide stannique.

Tous les bromures de métalloïdes, bromures de phosphore, d'arsenic, de silicium, sont transformés par l'oxygène, au rouge sombre, en composés oxygénés, avec mise en liberté du brome.

En présence de l'eau, il y a également transformation de l'oxyde en bromure, mais avec formation simultanée d'un composé oxygéné du brome.

Ainsi le brome et la potasse, la soude, la chaux, la baryte formeront des bromures et des hypobromites, si les solutions sont étendues, et si l'on évite l'élévation de température :

$$2(KO,HO) + 2Br = KBr + KO,BrO + 2HO.$$

Avec les oxydes de mercure et d'argent, en présence de l'eau, il se forme de l'acide hypobromeux peu stable :

$$HgO + 2Br + HO = Hg\,Br + BrO, HO.$$

Si les solutions alcalines sont concentrées, c'est un bromate qui prend naissance :

$$6(KO, HO) + 6\,Br = 5KBr + KO,BrO^5 + 6HO.$$

Le brome détruit les composés hydrogénés avec formation d'acide bromhydrique ; c'est ainsi qu'il déplace le soufre du gaz hydrogène sulfuré, le phosphore et l'arsenic des hydrogènes phosphoré et arsénié. S'il est employé en excès, il se formera en outre des bromures de ces métalloïdes.

Avec l'ammoniaque, soit gazeuse, soit dissoute, il donne un dégagement d'azote et forme du bromhydrate d'ammoniaque :

$$4AzH^3 + 3Br = Az + 3(AzH^4Br).$$

Mais quand bien même le brome serait en excès, il ne se formerait pas de bromure d'azote.

Le brome déplace l'iode de l'acide iodhydrique. Il suffit, pour mettre ce fait en évidence, d'introduire une goutte de brome dans un flacon renfermant de l'acide iodhydrique gazeux. L'iode tapisse immédiatement les parois du flacon sous forme d'un enduit brun d'iode très divisé.

Vis-à-vis des composés organiques, le brome se comporte comme le chlore. Si l'on prend en particulier les carbures d'hydrogène, on aura, suivant les carbures et les circonstances de la réaction, trois réactions différentes :

1° *Combinaison avec le carbure.* — Ce sera le cas des carbures non saturés, l'éthylène par exemple :

$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2.$$

2° *Substitution du brome à l'hydrogène.* — Il y a dans ce cas formation d'acide bromhydrique, et cette réaction pourra être utilisée pour préparer ce gaz :

$$C^2H^4 + Br^2 = HBr + C^2H^3Br.$$

3° *Destruction du carbure.* — Par exemple avec l'éthylène, en présence d'un corps incandescent :

$$C^4H^4 + Br^4 = C^4 + 4HBr.$$

Comme le chlore, le brome détruit les matières colorantes végétales. Il ne rougit point la teinture de tournesol, mais la décolore rapidement ; il décolore l'indigo ; attaque le bois, le liège ; il corrode la peau, qu'il jaunit.

ÉTAT NATUREL.

Le brome existe dans l'eau de mer, probablement à l'état de bromure de magnésium, mais en très petite quantité ; ce bromure s'accumule dans les eaux mères des marais salants, où Balard l'a découvert. Les eaux de la mer Morte sont riches en bromure de magnésium. Tandis que les eaux de l'Océan renferment de 0gr,4 à 0gr,6 de bromure de magnésium par litre, Roscoë a trouvé dans les eaux de la mer Morte 3gr,15 de bromure de magnésium et 1gr,3 de bromure de potassium. Dans de l'eau puisée à 800 mètres de profondeur, M. Terreil a trouvé 7gr,93 de brome par litre. Toutes les eaux mères des salines du continent renferment du brome ; celles de Theodorshall, près de Kreuznach, renferment en moyenne 66 gr. de brome pour 150 litres d'eaux mères (Liebig).

Les eaux mères des sels de Stassfurt, qui ont laissé déposer le chlorure de potassium et le chlorure de magnésium, renferment de 0,3 à 0,5 pour 100 de bromure de magnésium.

Les cendres de varechs renferment, en même temps que du chlore et de l'iode, des proportions de brome qu'il est difficile de fixer avec précision. Ces proportions

doivent dépendre, en effet, des conditions physiques dans lesquelles ces plantes ont été recueillies, séchées et analysées, et suivant le lieu où elles ont été récoltées. Pour une même espèce de fucus, des teneurs différentes ont été déterminées par divers expérimentateurs.

Déduction faite de 13,5 pour 100 de charbon, et de 42,6 pour 100 de sable quartzeux, Knauss a trouvé dans des cendres de varechs, provenant de la mer Blanche, 1,52 pour 100 de bromure de sodium, soit 1,02 de brome ; Marchand a signalé dans des cendres de fucus, recueillis au sud du port de Fécamp, *de* 0,20 *à* 1,01 de brome.

Berthier a signalé la présence de bromure d'argent dans un minerai d'argent de de Saint-Onofre, district du Plateros, au Mexique, où il est mélangé avec du quartz et du chloro-arséniate de plomb; le bromure d'argent est associé au chlorure d'argent dans des minerais d'argent du Chili et dans les minerais de *Huelgoath* (Finistère), où il est beaucoup plus rare.

PRÉPARATION DU BROME.

L'extraction du brome est fondée sur les réactions suivantes :

1° Le chlore déplace le brome de ses combinaisons avec les métaux :

$$Cl + KBr = KCl + Br.$$

Si le bromure était mélangé d'iodure, comme le brome déplace l'iode vis-à-vis de l'hydrogène et des métaux, le chlore éliminerait l'iode tout d'abord, et ce n'est que lorsque tout l'iode aurait été précipité que le brome serait mis en liberté.

2° Si l'on distille, avec de l'acide sulfurique, un bromure mélangé d'une substance oxydante comme le bioxyde de manganèse, le bichromate de potasse, on recueille du brome :

$$KBr + MnO^2 + 2(SO^3,HO) = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + Br + 2HO.$$

On peut, et cette réaction sera utilisée pour la préparation du brome pur, distiller avec de l'acide sulfurique un mélange de 5 équivalents de bromure et de 1 équivalent de bromate :

$$5KBr + KO,BrO^5 + 6(SO^3,HO) = 6(KO,SO^3) + 6Br + 6HO.$$

Ces réactions, analogues à celles qui se passeraient avec un chlorure, permettent d'éliminer tout le brome du bromure; il n'en serait plus de même si l'on cherchait à préparer l'acide bromhydrique, comme on l'a fait pour l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique et un bromure métallique, et à oxyder ce dernier par le bioxyde de manganèse par exemple. On ne recueillerait, dans ces conditions, que la moitié du brome. On aurait en effet :

$$KBr + SO^3,HO = KO,SO^3 + HBr$$
$$2HBr + MnO^2 = MnBr + Br + 2HO$$

Méthode de Balard. — Balard employa deux procédés.

1° Après avoir fait agir le chlore sur les eaux mères des marais salants, Balard

portait le liquide à l'ébullition et condensait les vapeurs rutilantes dans un mélange réfrigérant. Mais il n'obtenait ainsi que peu de brome, et du brome impur. Le procédé suivant était préférable :

2° Après avoir fait passer un courant de chlore dans les eaux mères des salines (il faut éviter un excès de chlore à cause de la formation du chlorure de brome), Balard versait à la surface du liquide une certaine quantité d'éther ; il agitait dans un flacon, et laissait reposer ; l'éther surnage, coloré en rouge ; après avoir séparé la couche éthérée, on l'agite avec de la potasse qui absorbe le brome et fournit un mélange de bromure et de bromate cristallisés. Les cristaux, transformés par calcination en bromure, sont pulvérisés et mélangés intimement à du bioxyde de manganèse pur et, sur ce mélange placé dans un petit appareil distillatoire, on verse de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau. Les vapeurs qui se dégagent se condensent en petites gouttelettes que l'on reçoit au fond d'un récipient rempli d'eau froide. La couche inférieure est séparée, et le brome desséché par distillation sur du chlorure de calcium.

Cette méthode ne serait pas applicable à la préparation industrielle du brome, elle doit être simplifiée.

Le brome peut être retiré des eaux mères des marais salants ou des salines et des eaux mères des cendres de varechs.

Ces eaux contiennent à la fois du brome et de l'iode ; mais les eaux mères des cendres de varechs renferment plus d'iode que de brome, tandis que les eaux mères de la préparation du sel marin ou du chlorure de potassium renferment de trop petites quantités d'iode pour qu'il y ait lieu de s'en préoccuper.

Extraction du brome des eaux mères des cendres de varechs. — Le chlore servira uniquement à éliminer l'iode, c'est-à-dire qu'on traitera tout d'abord les eaux mères des cendres de varechs, de façon à précipiter complètement l'iode ; le liquide résidu est introduit dans des touries en grès et mélangé à du bioxyde de manganèse et à de l'acide sulfurique. Ces touries sont chauffées au bain de sable et les vapeurs de brome vont se condenser dans un récipient refroidi, sous une couche d'acide sulfurique. On décante le brome et on le conserve dans des flacons bouchés à l'émeri, sous une couche d'acide sulfurique, afin d'en empêcher l'évaporation.

La quantité de brome annuellement produite ainsi est d'ailleurs assez faible ; elle ne dépasse pas 2500 kilogrammes pour trois usines françaises où se fait l'extraction du brome (Le Conquet, Granville, Pont-l'Abbé).

Extraction du brome des eaux mères des salines. — Lorsque l'on a extrait des eaux mères des marais salants du sulfate de soude, du chlorure double de potassium et de magnésium, et enfin du chlorure de magnésium, par les méthodes indiquées par Balard, les eaux mères des marais salants sont traitées pour obtenir le brome. Le liquide marque 38° à l'aréomètre de Baumé.

On ajoute de l'acide sulfurique et on porte le mélange à une température qui ne doit pas dépasser 126° ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et on laisse cristalliser les sulfates.

Les eaux mères de ces sulfates sont distillées avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

Mais depuis la découverte et l'exploitation régulière des sels de Stassfurth, les eaux mères du chlorure de potassium, renfermant du brome en quantité notable, sont surtout utilisées pour la préparation de ce métalloïde. Les eaux à 35° B., par refroidissement, laissent déposer le chlorure de potassium; à 40° B., le chlorure de magnésium MgCl,6HO. — Le liquide brun jaunâtre qui surnage les cristaux de ce dernier sel, est distillé avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse. Les produits sont rectifiés par une nouvelle distillation dans des appareils en verre, chauffés au bain de sable.

Quelle que soit l'origine du brome, les premiers produits de la rectification, renfermant du chlore, seront mis à part et ajoutés aux eaux mères à traiter; on laissera de côté également les dernières portions renfermant une matière que l'on a considérée comme du bromoforme, et provenant de l'attaque, par le brome, des matières organiques des eaux mères.

Malgré cela, dans le brome du commerce, on devra rencontrer de l'iode, du chlore (chlorure de brome), du bromure de plomb, provenant des tubes en plomb qui servent à la distillation, et du bromoforme.

PURIFICATION.

Quelque impur qu'il soit, ce brome peut être employé tel quel pour la plupart des réactions du laboratoire. Cependant, s'il était nécessaire de le purifier, on pourrait procéder de la façon suivante : Un lavage à l'eau dissout le chlorure de brome, puis le brome est décanté, séché, rectifié par distillation, en mettant à part les premiers et les derniers produits. Le liquide, dans lequel Hermann a signalé la présence du bromoforme, bout de 80° à 165°; certains échantillons de brome du commerce renferment jusqu'à 10 pour 100 de bromoforme.

On obtiendrait du brome réellement pur en le transformant en bromate (bromate de baryte, par exemple), purifiant par des lavages, transformant ces bromates en bromures par calcination, et distillant enfin avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

Comme exemple d'un traitement de ce genre, on décrira les procédés employés par M. Stas (Mémoires de l'Académie royale de Belgique, t. XXXV, p. 158, 1865) pour se procurer le brome destiné à la détermination de l'équivalent.

1° *Par le bromure et le bromate de potassium.*

Le bromure de potassium du commerce est dissous et la solution diluée au point de lui donner une densité moindre que celle du sulfure de carbone; on prend un quart du volume du liquide et on y fait tomber, goutte à goutte, de l'eau de brome jusqu'à ce que l'iode précipité se redissolve et que le liquide, brun tout d'abord, devienne jaune orangé très pâle; on ajoute le liquide mis à part, et tout l'iode se trouve ainsi mis en liberté. On verse du sulfure de carbone et on agite; après décantation, on introduit de nouveau du sulfure de carbone et on continue ce traitement tant que le sulfure de carbone se colore.

Quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque précipitent de la dissolution des traces de métaux étrangers (manganèse, fer, cuivre).

La solution ayant été chauffée à l'air libre, pour chasser toute trace de sulfure de

carbone, on y a ajouté un peu moins de 6 équivalents de potasse par équivalent de bromure et on y a fait passer un courant de chlore. Après saturation, la liqueur a été portée à l'ébullition et on a mélangé d'une quantité suffisante d'hydrate de potasse, de façon à avoir du brome libre et à éviter ainsi la formation du chlorate de potasse.

Par refroidissement, la solution saline a laissé déposer du bromate de potasse. Mais il reste en dissolution une assez grande quantité de bromate combiné au chlorure, combinaison que l'on peut détruire en ajoutant de l'alcool concentré. Le bromate est purifié par de nouvelles cristallisations et des lavages méthodiques, jusqu'à ce que, à l'état dissous, il ne trouble plus une solution bouillante de sulfate d'argent parfaitement neutre.

Par calcination dans une capsule de porcelaine, le bromate est transformé en bromure. Un mélange de 5 équivalents de bromure et de 1 équivalent de bromate est introduit dans une grande cornue tubulée avec un égal poids d'eau distillée, et on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique pur étendu de deux fois son poids d'eau :

$$5KBr + KO,BrO^5 + 6(S^2O^6,H^2O^2) = 6Br + 6(KO,HO,S^2O^6).$$

Le col effilé et recourbé de la cornue plongeait dans une autre cornue contenant une solution de bromure de potascium et de bromate de potasse et entourée de glace; le col de cette cornue était usé à l'émeri dans le col d'un ballon tubulé. Après avoir distillé le bromure de la première cornue dans la seconde, et avoir ajouté dans celle-ci une certaine quantité de bromate pour réduire l'acide bromhydrique s'il s'en était formé, le brome a été enfin distillé au bain-marie.

Pour éliminer toute trace de chlore, en admettant qu'il en eût échappé, le brome a été dissous dans une solution concentrée de bromure de calcium préparé avec une partie du brome précédemment obtenu, puis précipité par l'eau; enfin, déshydraté sur du bromure de calcium desséché, sur de l'acide phosphorique préalablement volatilisé dans un courant d'air, puis sur de la baryte pure calcinée, et, en dernier lieu, distillé.

2° *Par le bromure et le bromate de baryum.*

Le bromate de potasse dissous est transformé en bromate de baryte en versant dans la solution portée à l'ébullition une solution étendue de chlorure de baryum tant que le précipité formé tout d'abord se redissout. Par un refroidissement rapide, le bromate de baryte se dépose en poussière impalpable. Le sel est lavé par décantation jusqu'à ce que, dissous, il ne trouble plus le nitrate d'argent, puis redissous et soumis à la cristallisation.

Les 5/6 du bromate ainsi préparé sont transformés, par la calcination, en bromure : ce dernier ayant été mêlé, dans un appareil distillatoire, avec le reste du bromate, on verse dans la cornue, refroidie à 0°, de l'acide sulfurique pur et dilué de son volume d'eau. Le brome distillé est reçu dans de l'eau tenant du bromate en suspension, abandonné pendant vingt-quatre heures, puis distillé de nouveau. Lavé à l'eau, il a été desséché comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

USAGES.

Le prix du brome est trop élevé pour qu'il soit possible de l'utiliser sur une grande échelle dans la pratique industrielle. Il est employé cependant à la préparation de certaines matières colorantes artificielles. Rod. Wagner a proposé l'emploi du brome pour le traitement, par voie humide, du cinabre qui est transformé en bromure de mercure. Mais il y a formation simultanée d'acide bromhydrique (5 parties 1/2 d'acide bromhydrique pour une partie de mercure obtenue), et ce procédé ne serait applicable que si l'on fabriquait simultanément les bromures alcalins. Il a été proposé également, mélangé à l'acide nitrique, pour l'attaque des minerais de platine.

Mais la majeure partie du brome que fournit l'industrie est transformée en bromures qui trouvent leur emploi en médecine et en photographie.

Dans les laboratoires, le brome sera employé comme oxydant dans les recherches analytiques; c'est un agent de transformation des matières organiques, et un grand nombre de réactions s'accomplissent plus aisément avec les dérivés bromés qu'avec les dérivés chlorés correspondants.

ACIDE BROMHYDRIQUE

HBr.

Équivalent, poids moléculaire.	81
Densité de vapeur.	2,71
Équivalent en volume.	4
Densité rapportée à l'hydrogène	81
Poids du litre.	3gr,63.

Découvert et étudié par Balard.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide bromhydrique est un gaz incolore, d'une odeur forte et piquante, rappelant celle de l'acide chlorhydrique, d'une saveur acide; il provoque la toux. Il répand, au contact de l'air, d'abondantes fumées par suite de la formation d'un hydrate dont la tension est très faible aux températures ordinaires de l'atmosphère.

La densité, d'après Lœvig, est 2,71, sensiblement 40,5 fois celle de l'hydrogène, ce qui donne, pour l'équivalent, un volume égal à 4. La densité calculée serait 2,8. Le poids du litre est 3gr,63.

Il se liquéfie à — 69° et se solidifie à — 73° (Faraday).

Solubilité. — La solubilité du gaz bromhydrique est plus grande que celle de l'acide chlorhydrique.

Vers 10°, un volume d'eau en dissout environ 600 fois son volume. Cette dissolution se fait avec élévation de température.

Les densités et les compositions de solutions concentrées d'acide bromhydrique ont été déterminées par M. Berthelot.

	HBr pour 100	D.
$HBr + 2{,}045\ H^2O^2$ [1]	68,7	1,792 à + 15°
$HBr + 2{,}22\ H^2O^2$	66,9	
$HBr + 3{,}46\ H^2O^2$	56,5	1,600 à + 14°
$HBr + 7{,}04\ H^2O^2$	39,0	1,365 à + 14°.

1. Saturé à 0°.

M. Topsoë (*Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. III, p. 400) a dressé une table donnant les densités de diverses solutions de cet hydracide :

Température	D.	HBr 0/0	Température	D.	HBr 0/0
14°	1,490	48,17	13°	1,253	29,66
13°	1,460	46,09	—	1,200	24,55
—	1,438	44,62	14°	1,166	20,65
—	1,419	43,12	—	1,131	16,92
—	1,368	39,13	—	1,097	12,96
—	1,335	36,67	—	1,075	10,19
—	1,300	33,84	—	1,055	7,67.

M. Wright (Bulletin de la Société chimique (2), t. XVI, p. 75) a déterminé également les densités des solutions d'acide bromhydrique :

HBr pour 100	D. à + 13°
10,4	1,080
23,5	1,190
30,0	1,248
40,8	1,385
48,5	1,475
49,8	1,515.

Ces nombres ont servi à tracer une courbe qui a permis de calculer la table suivante :

HBr pour 100	D.	HBr pour 100	D.
0	1,000	30	1,252
5	1,038	35	1,303
10	1,077	40	1,365
15	1,117	45	1,435
20	1,159	50	1,517.
25	1,204		

Le volume moléculaire d'une solution $HBr + nH^2O^2$ pourrait être représenté par la relation

$$V = 18n + 23,5 + \frac{1}{n}$$

(Berthelot.)

La loi de solubilité des gaz n'est pas plus applicable à l'acide bromhydrique qu'elle ne l'est à l'acide chlorhydrique (Roscoë et Dittmar).

HYDRATES

1° $HBr + 2H^2O^2$. Lorsqu'on fait une solution d'acide bromhydrique dans l'eau, au voisinage de 0°, on obtient un liquide dont la composition est très voisine de $HBr + 2H^2O^2$.

Si on fait passer un courant de gaz bromhydrique dans le liquide précédent, refroidi par un mélange réfrigérant, il ne tarde pas à se transformer en une masse blanche cristallisée (Berthelot). C'est l'hydrate $HBr + 2H^2O^2$, fusible à — 11°.

2° *Hydrate secondaire.* — Une solution concentrée d'acide bromhydrique émet à l'air d'abondantes fumées; elle perd du gaz soit à la température ordinaire à l'air libre, soit lorsqu'on la distille. Si la dissolution est étendue, elle se concentre par évaporation du dissolvant ou par concentration dans le vide, à côté de la potasse caustique récemment fondue.

Comme composition d'un liquide bouillant à température fixe, sous la pression atmosphérique, Bineau avait trouvé très sensiblement $HBr + 5H^2O^2$, correspondant à 46,85 pour 100 d'hydracide anhydre.

La densité de ce liquide est de 1,486 à + 20°; il bout à 126° sous la pression de 0m,75.

Topsoé a trouvé, pour un liquide bouillant à 125 ou 126°, une densité de 1,490 correspondant à 48,17 pour 100 de gaz.

La composition du liquide varie suivant la pression à laquelle se produit l'ébullition; cependant, comme cela a été constaté déjà pour l'acide chlorhydrique, des variations considérables de la pression n'entraînent que des différences bien moindres dans les teneurs en hydracide. Ainsi, pour des liquides bouillant à températures fixes de 16° à 155°, sous des pressions différentes, la composition a varié seulement de

$$HBr + 4{,}2H^2O^2 \text{ à } HBr + 5H^2O^2.$$

(Roscoë et Dittmar.)

En concentrant dans le vide sec des solutions étendues, Bineau avait obtenu des liquides de composition moyenne $HBr + 4{,}5H^2O^2$, correspondant à 49,46 pour 100 d'hydracide.

De même, si on dirige un courant lent d'acide carbonique à travers des solutions d'acide bromhydrique de concentrations diverses, et qu'on fasse passer le gaz dans une solution de nitrate d'argent, il arrive un moment où ce dernier réactif cesse d'être sensiblement altéré. La limite, vers 12°, répond à très peu près à la composition

$$HBr + 4{,}2H^2O^2.$$

Ces faits s'accorderaient bien avec l'existence d'un second hydrate d'acide bromhydrique

$$HBr + 4H^2O^2,$$

relativement stable aux températures et aux pressions ordinaires, que renfermeraient les solutions étendues, tandis que l'hydrate $HBr + 2H^2O^2$ facilement dissociable, n'existerait dans les solutions concentrées qu'en présence d'un des produits de sa décomposition, l'hydracide anhydre.

L'examen des chaleurs de dilution des solutions bromhydriques, déterminées par M. Berthelot, conduit également à admettre un hydrate voisin de

$$HBr + 4H^2O^2.$$

Une solution $HBr + nH^2O^2$, si on l'étend à 200 H^2O^2 environ, dégage des quan-

tités de chaleur dites chaleurs de dilution, qui pourront être représentées par la relation empirique :

$$Q = \frac{12,06}{n} - 0,20,$$

jusqu'à $n = 40$.

La courbe figurative obtenue à l'aide des données de l'expérience, et non calculée d'après la formule ci-dessus, est une hyperbole; il y a un changement de courbure très manifeste pour une valeur de n comprise entre 4 et $5H^2O^2$.

Une dissolution d'acide bromhydrique dissout beaucoup plus de brome que l'eau pure; elle en prend la couleur au point qu'il devient difficile de distinguer l'acide bromuré de l'excès de brome.

Si on ajoute de l'eau, le brome se précipite.

Bineau a trouvé, pour un acide étendu :

HBr	7,5	pour 100
Br	22,8.	—

Dans les dissolutions étendues, le rapport est sensiblement le même : 3 de brome libre pour 1 de combiné à l'hydrogène de l'hydracide.

Les solutions concentrées renferment une proportion de brome beaucoup plus forte, par exemple :

HBr	11,0	pour 100	
Br	75,5	—	(Bineau.)

Le brome est également beaucoup plus soluble dans la dissolution d'acide chlorhydrique que dans l'eau.

DONNÉES THERMIQUES.

Par voie indirecte, c'est-à-dire en déplaçant le brome du bromure de potassium au moyen du chlore, MM. Favre et Silbermann et M. Thomsen avaient obtenu, pour la réaction :

$$H + Br \text{ liquide} + Aq. = HBr \text{ dissous} \quad +28^{cal},4.$$

La détermination directe, c'est-à-dire la transformation du brome en acide bromhydrique dissous, au moyen d'une solution d'acide sulfureux (Berthelot), donne, pour la même réaction, un dégagement de chaleur de $+29^{cal},5$.

D'où $$H + Br \text{ gaz.} + Aq. = HBr \text{ étendu} \quad +33^{cal},1.$$

La chaleur de dissolution dans un grand excès d'eau est de +20 calories (Berthelot).

La chaleur de vaporisation du brome est $+3^{cal},6$ (Regnault).

La chaleur de fusion $-0^{cal},13$ (Regnault).

On calcule dès lors les réactions suivantes :

$$H + Br \text{ liquide} = HBr \text{ gaz.} \quad +9^{cal},5$$
$$H + Br \text{ solide} = HBr \text{ gaz.} \quad +9,4$$
$$H + Br \text{ gaz.} = HBr \text{ gaz.} \quad +13,5.$$

Les chaleurs de formation des hydrates sont :

$$\text{HBr gaz.} + 2\text{H}^2\text{O}^2 = \text{HBr, } 2\text{H}^2\text{O}^2 \text{ liquide} \quad +14{,}2 \text{ (eau liquide)}$$
$$\text{HBr gaz.} + 4{,}5\text{H}^2\text{O}^2 = \text{HBr, } 4{,}5\text{H}^2\text{O}^2 \text{ liquide} \quad +17{,}5.$$

Les chaleurs de dilution des dissolutions $\text{HBr} + n\text{H}^2\text{O}^2$ peuvent être représentées par la formule empirique

$$Q = \frac{12{,}06}{n} - 0{,}20$$

applicable pour des valeurs de n inférieures à 40 ; au delà, on peut supprimer la constante ; les chaleurs de dilution sont donc très sensiblement en raison inverse de l'eau déjà unie à l'hydracide.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Métalloïdes. — L'oxygène déplace le brome de l'acide bromhydrique. Deux volumes d'acide et un volume d'oxygène, avec un léger excès de ce dernier, chauffés vers 500° pendant 10 heures, se changent entièrement en brome libre et en eau. La réaction n'a lieu ni à froid, ni au soleil, ni à 100° après six heures de contact (Berthelot).

A la température de 500°, la réaction peut être complète, car l'acide bromhydrique n'est pas dissocié lorsqu'il est pur et exempt de toute trace d'air et, d'autre part, la réaction inverse du brome sur l'eau n'a pas lieu ; en effet, l'eau et la vapeur de brome ne réagissent pas, à équivalents égaux, à la température de 550°.

L'oxydation de l'acide bromhydrique a lieu à froid entre l'oxygène de l'air et le gaz dissous ; les solutions jaunissent par suite de la mise en liberté du brome.

Cette réaction de l'oxygène sur l'acide bromhydrique est d'accord avec les données thermiques ; on a, en effet :

$$\text{H} + \text{O} = \text{HO gaz.} \quad + 29^{\text{cal}},5$$
$$\text{H} + \text{Br gaz.} = \text{HBr gaz.} \quad + 13^{\text{cal}},5$$

La réaction $\text{HBr} + \text{O} = \text{HO} + \text{Br}$, tous les corps étant pris à l'état gazeux, est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $29{,}5 - 13{,}5 = 16$ calories.

Le chlore déplacera le brome de l'acide bromhydrique et la réaction a aussi bien lieu entre les corps gazeux que lorsqu'ils sont dissous ; ici encore la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique est supérieure à la chaleur de formation de l'acide bromhydrique. Si le chlore était en excès, il y aurait, en outre, formation de chlorure de brome.

Il n'en sera plus de même avec l'iode ; tout au contraire, le brome déplacera l'iode devant l'hydrogène.

Le phosphore ne réagit pas à froid sur l'acide bromhydrique dissous ; mais en vase clos, dès 100° et surtout à 120°, la réaction est rapide, et il se sublime du bromhydrate d'hydrogène phosphoré (PhH^3,HBr) à la partie supérieure du tube (Damoiseau).

La réaction peut se formuler ainsi :

$$2Ph + HBr + 5H^2O^2 = PhH^4Br + PhH^3O^6.$$

Cette réaction est à rapprocher de celle qui a été constatée par Oppenheim entre le phosphore et les acides chlorhydrique et iodhydrique.

Métaux. — Les métaux alcalins, les métaux terreux, le fer, le zinc et les métaux voisins décomposent à froid l'acide bromhydrique avec mise en liberté d'hydrogène.

L'acide bromhydrique est décomposé très lentement et en totalité, à froid, par le mercure :

$$Hg^2 + HBr = Hg^2Br + H;$$

aussi ne peut-on conserver cet acide sur le mercure.

A 100°, en tubes scellés, il a fallu 50 heures pour que la réaction fût complète.

Il en est de même pour l'argent, que l'acide soit anhydre ou dissous ; la solution d'acide bromhydrique agit cependant d'autant mieux qu'elle dissout le bromure d'argent formé.

En général, l'acide bromhydrique est plus fortement attaqué par les métaux que l'acide chlorhydrique. La chaleur de formation des bromures métalliques est, en effet, supérieure à la chaleur de formation de l'hydracide et, si l'on compare les réactions exercées par les deux hydracides bromhydrique et chlorhydrique, les données thermiques sont telles que pour un métal quelconque :

$$MBr - HBr > MCl - HCl.$$

Le gaz bromhydrique n'attaque ni l'or, ni le platine, mais la dissolution, en présence d'un excès de brome, transforme, à 180° en tubes scellés, le platine en bromure $PtBr^2$ (Meyer et Züblin). Le brome seul suffisant pour dissoudre l'or, *à fortiori* l'attaque aura-t-elle lieu dans les circonstances précédentes.

Un mélange d'acide bromhydrique et d'acide azotique constitue une sorte d'eau régale qui dissout l'or et le platine.

Composés oxygénés. — Les réactions exercées par l'acide bromhydrique sur les oxydes métalliques sont identiques à celles qu'exerce l'acide chlorhydrique dans des circonstances analogues.

En général, le gaz bromhydrique et toute solution de concentration supérieure à $HBr + 4,5H^2O^2$ agiront de même, transformant en bromures les oxydes métalliques salifiables.

Ainsi avec le gaz on aura la réaction générale

$$MO + HBr = HO + MBr.$$

Si on prend les corps de part et d'autre au même état physique, état solide pour les oxydes et les bromures, état gazeux pour l'eau et l'hydracide, la réaction sera accompagnée d'un dégagement de chaleur égal à la différence entre la chaleur de formation de l'eau et de l'acide bromhydrique ($HO - HBr = 16$ cal.) augmentée de la différence entre les chaleurs de formation du bromure et de l'acide.

Cette dernière quantité $MBr - MO$ est positive pour la plupart des métaux, elle

est sensiblement nulle pour le zinc, le magnésium et quelques métaux voisins. La réaction de l'acide bromhydrique sur l'oxyde sera donc toujours possible.

Mais la réaction inverse, décomposition du bromure par la vapeur d'eau, se produira pour l'aluminium, pour les bromures des métalloïdes :

$$Al^2Br^3 + 3HO = Al^2O^3 + 3HBr + 15^{cal},2$$
$$BoBr^3 + 3HO = BoO^3 + 3HBr + 35^{cal},2$$

Certains bromures métalliques sont détruits par la vapeur d'eau avec formation intermédiaire d'oxybromures, comme cela a lieu pour les chlorures.

Quant aux bromures des métalloïdes, ils seront décomposés par l'eau liquide; c'est le cas des bromures de phosphore, de soufre, de silicium, etc.

L'action sur les sulfures serait la même que celle exercée par l'acide chlorhydrique et donnerait lieu à des discussions du même ordre.

La réduction des oxydes acides des métalloïdes par l'acide bromhydrique avec mise en liberté de brome sera plus facile à réaliser qu'avec l'acide chlorhydrique; c'est ainsi qu'avec l'aide bromique on aurait la réaction

$$BrO^5,HO + 5HBr = 6HO + 6Br.$$

Aux réactions que nous avons signalées en étudiant l'acide chlorhydrique, il faut ajouter celle qui se produit avec l'acide sulfurique qui est réduit par l'acide bromhydrique gazeux ou en solution concentrée :

$$SO^4H + HBr = SO^2 + 2HO + Br.$$

Cependant l'acide bromhydrique peut former avec l'acide sélénieux et l'acide tellureux des combinaisons cristallisées, étudiées par M. Ditte.

L'acide sélénieux anhydre absorbe le gaz bromhydrique avec une extrême énergie et forme le composé $SeO^2,2HBr$. Si la température s'élève au-dessus de 55°, ce composé se dissocie, avec réduction partielle des composants et mise en liberté de sélénium, de brome, et par conséquent de bromure de sélénium.

L'acide tellureux TeO^2 absorbe également l'acide bromhydrique, et, pour que l'absorption soit complète, il faut refroidir à — 15° ; il en résulte de petites paillettes cristallisées brun foncé, $2TeO^2,3HBr$. Cette combinaison se dissocie lorsque la température s'élève ; vers 50°, il reste le corps TeO^2,HBr. A 70°, il se dégage de l'eau, et vers 400° il s'est produit un oxybromure de tellure TeOBr qui se dédouble lui-même en acide tellureux et bibromure :

$$2(TeO\,Br) = TeO^2 + TeBr^2.$$

Composés hydrogénés. — Le gaz bromhydrique et le gaz ammoniac se combinent directement à volumes égaux pour former le bromhydrate d'ammoniaque ou bromure d'ammonium AzH^3,HBr, cristallisant en cubes comme le chlorhydrate d'ammoniaque. La réaction a lieu également entre les gaz dissous ou entre le brome et l'ammoniaque, mais, dans ce dernier cas, avec dégagement d'azote.

Lorsqu'on mélange dans une éprouvette, sur le mercure, le gaz bromhydrique et l'hydrogène phosphoré à volumes égaux, il se dépose sur les parois de petits cristaux cubiques de la combinaison PhH^3,HI (Sérullas), isomorphe du bromhydrate

d'ammoniaque. On obtient plus facilement ce composé en saturant d'hydrogène phosphoré gazeux pur une dissolution concentrée et refroidie d'acide bromhydrique. Le sel se dépose, on le décante et on le sèche rapidement à la trompe, enfin on le sublime au bain-marie vers 60° (Ogier).

Dans une atmosphère exempte de gaz oxygène, ce corps peut être déplacé par sublimation. Mais il brûle quand on le chauffe à l'air; il attire l'humidité et se décompose par l'eau et les alcalis, avec mise en liberté d'hydrogène phosphoré pur.

Ces combinaisons de l'acide bromhydrique avec l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré sont formées, à partir des éléments, avec les dégagements de chaleur suivants :

$$HBr \text{ gaz.} + AzH^3 \text{ gaz.} = AzH^4Br + 45^{cal},6 \text{ (Berthelot)}$$
$$HBr \text{ gaz.} + PhH^3 \text{ gaz.} = PhH^4Br + 23^{cal},0 \text{ (Ogier)}.$$

On ne connaît pas de combinaison correspondante avec l'hydrogène arsénié.

FORMATION.

L'acide bromhydrique et l'acide chlorhydrique prennent naissance dans des circonstances analogues.

1° *Combinaison directe du brome et de l'hydrogène.* — On a vu que le brome et l'hydrogène se combinaient à une température élevée ou à basse température en présence de la mousse de platine.

2° *Décomposition, par le brome, d'un composé hydrogéné.* — Le brome et la vapeur d'eau, au rouge vif, donnent de l'acide bromhydrique, mais la réaction est incomplète.

La réaction est plus facile entre le brome et l'hydrogène phosphoré et surtout l'hydrogène sulfuré. Le brome et l'acide sulfhydrique, réagissant en présence de l'eau, donneront de l'acide bromhydrique dissous, et on pourra utiliser cette réaction pour préparer une solution bromhydrique étendue.

Avec les matières organiques, en général, le brome donne des produits de substitution, comme le chlore, et la formation d'un équivalent d'hydracide accompagne la substitution d'un équivalent de brome à un équivalent d'hydrogène. Avec un carbure d'hydrogène saturé, par exemple, on aura la réaction

$$C^{2n}H^{2n+2} + Br^2 = HBr + C^{2n}H^{2n+1}Br.$$

Quelques-unes de ces réactions seront utilisées pour la préparation de gaz bromhydrique.

3° *Décomposition d'un bromure par un acide.* — Lorsqu'on cherche à décomposer un bromure métallique par l'acide sulfurique concentré, on obtient bien un dégagement de gaz bromhydrique, mais il est souillé de vapeurs de brome provenant d'une réaction secondaire, réduction partielle de l'acide sulfurique :

$$KBr + SO^3,HO = KO,SO^3 + HBr$$
$$HBr + SO^3,HO = SO^2 + Br + 2HO.$$

Le gaz se trouve donc en même temps souillé d'acide sulfureux. Mais il n'en serait plus de même si on substituait l'acide phosphorique à l'acide sulfurique.

4° *Décomposition, par l'eau, d'un bromure métalloïdique.* — Tous les bromures des métalloïdes, comme les chlorures, sont décomposables par l'eau, avec formation d'un composé oxygéné correspondant, par sa composition, au bromure employé :

$$PhBr^5 + 6HO = PhO^5,3HO + 3HBr.$$

Au lieu de former le bromure de phosphore et de le décomposer ensuite par l'eau, on fait réagir le brome sur le phosphore en présence de l'eau. Celle-ci est décomposée, l'oxygène se portant sur le phosphore et l'hydrogène se combinant au brome :

$$Ph + Br^5 + 6HO = PhO^5,3HO + 3HBr.$$

C'est là le procédé de préparation de l'acide bromhydrique le plus généralement employé.

PRÉPARATION

Lorsque, pour la préparation du gaz bromhydrique, on se sert du phosphore blanc, comme l'a fait Balard, on dispose l'expérience de la façon suivante :

Un tube en verre, ayant la forme d'un W, est fermé à l'une de ses extrémités par un bouchon en verre rodé, et porte à l'autre un tube de dégagement qui permet soit de recueillir le gaz sur la cuve à mercure, soit de l'amener en dissolution. Dans une des courbures on met des fragments de phosphore divisés par du verre pilé et humectés d'eau (figure 144), dans l'autre du brome. On chauffe doucement le brome, de façon à faire arriver lentement les vapeurs de brome sur le phosphore. Cette préparation n'est pas sans présenter quelques difficultés lorsqu'il s'agit d'obtenir un courant régulier de gaz.

La substitution du phosphore rouge au phosphore blanc rend la réaction plus régulière. On peut disposer l'appareil ainsi (Personne) :

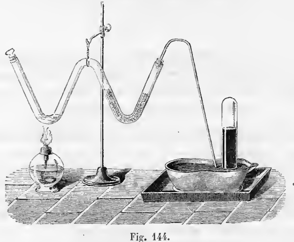


Fig. 144.

On introduit dans une cornue tubulée du phosphore rouge et une petite quantité d'eau; la tubulure porte, au moyen d'un bouchon en verre rodé, un entonnoir

à robinet renfermant le brome qu'on laissera arriver goutte à goutte suivant les besoins de la réaction (fig. 145). Au col de la cornue, on a soudé un tube de dégagement qui permettra de recueillir le gaz par déplacement, ou sur le mercure; s'il s'agit de préparer une dissolution, on ne fera plonger le tube dans l'eau que d'une très petite quantité pour éviter les absorptions; le tube de dégagement portera une boule soufflée dans son épaisseur.

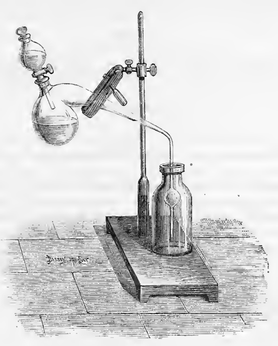


Fig. 145.

Linnemann dispose l'appareil plus simplement. On introduit dans un gros tube de verre placé, par exemple, au centre d'une éprouvette à pied, un mélange de sable et de phosphore humide; on recouvre le tout d'une forte couche de sable, et on y laisse tomber du brome goutte à goutte; l'acide bromhydrique se dégage d'une manière régulière.

Si le gaz bromhydrique doit être desséché, on devra employer à cet effet l'acide phosphorique ou du bromure de calcium desséché et fondu, mais non du chlorure de calcium; l'acide bromhydrique réagissant sur ce dernier corps donnerait de l'acide chlorhydrique.

On peut préparer directement une solution étendue d'acide bromhydrique en faisant agir le brome sur du phosphore rouge en présence d'une assez grande quantité d'eau. On ajoutera le brome par petites portions; les premières gouttes de brome détermineront une réaction violente qui se calme quand il y a un peu d'acide bromhydrique formé qui dissout le brome. Les proportions qu'il convient d'employer sont, d'après Topsoé :

1 Phosphore rouge
10 Brome
15 Eau

On distille le liquide, dont la température s'élève jusqu'à 125° ou 126°. La densité du liquide est alors 1,490 et il renferme 48,17 pour 100 de gaz bromhydrique.

On prépare également une solution étendue d'acide bromhydrique en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau tenant du brome en suspension :

$$HS + Br = HBr + S.$$

On sépare le soufre précipité en filtrant, on concentre par la chaleur de façon à chasser l'hydrogène sulfuré, et on distille. Cependant, suivant Rammelsberg, la réaction serait plus complexe; il y aurait dans cette réaction, formation d'acide sulfurique :

$$5Br + 2HS + 5HO = 5HBr + SO^3 + S,$$

le brome, en présence de l'eau, agissant comme oxydant sur l'hydrogène sulfuré.

Préparation par les matières organiques et le brome. — Laurent, dans son travail sur la naphtaline, avait indiqué la réaction du brome sur ce carbure d'hydrogène comme permettant de préparer l'acide bromhydrique avec facilité. On peut obtenir, en effet, un courant de gaz bromhydrique facile à régler en opérant de la façon suivante :

Une grande cornue tubulée est remplie aux $\frac{2}{5}$ de naphtaline bien blanche : on fait arriver, goutte à goutte, le brome contenu dans un entonnoir à robinet. Pour arrêter les vapeurs de brome entraînées, on fait passer le gaz dans un flacon tubulé renfermant de la naphtaline et refroidi, puis dans une éprouvette remplie de ponce phosphorique qui retient mécaniquement la naphtaline entraînée.

Il y a cependant à craindre la présence, dans le gaz, de dérivés bromés de la naphtaline.

Pellet et Champion (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 620) ont substitué la paraffine à la naphtaline. Le brome donne des produits de substitution, mais si on opère à 180°, le composé bromé se décompose à son tour en mettant en liberté de l'acide bromhydrique, et il reste un résidu charbonneux.

L'appareil est le même que ci-dessus; la cornue sera chauffée au bain de sable à 180°. Un tube en V, soudé à la cornue, retiendra quelques produits étrangers; puis le gaz, lavé dans une petite quantité d'eau, se débarrassera des vapeurs de brome, en passant dans un tube en U renfermant des fragments de phosphore et des débris de verre humides.

Dans cette réaction, on n'utilise pas la totalité du brome, qui reste en partie uni aux carbures d'hydrogène; il y a tout au plus transformation du brome en acide bromhydrique.

Le brome s'est tout d'abord en partie substitué à l'hydrogène et il s'est formé de l'acide bromhydrique. Puis la paraffine bromée se décompose vers 180° en fournissant de nouveau de l'acide bromhydrique.

En épuisant l'action du brome et de la chaleur, il reste un résidu charbonneux qui, lavé à l'éther, à l'alcool et au sulfure de carbone bouillants, retenait encore du brome (51,6 de brome pour 100 de résidu).

Bruylants, en faisant agir le brome sur l'essence de copahu, a obtenu un rendement bien supérieur (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XIII, p. 2059).

L'essence de copahu $(C^{10}H^8)^3$ ou $(C^{10}H^8)^4$ bout à 250°-255°. On l'obtient par distillation du baume de copahu avec de la vapeur d'eau, ou seule à 300°. On dessèche le produit sur du chlorure de calcium. Un poids donné d'huile de copahu peut transformer en acide bromhydrique trois fois son poids de brome.

On pourra se servir, pour effectuer la réaction, d'une cornue tubulée de 500^c de capacité, et on fera tomber le brome goutte à goutte par un entonnoir à robinet. Les gaz traverseront un réfrigérant à reflux et des tubes desséchants : 60 grammes d'essence et 150 grammes de brome peuvent donner 142 grammes d'acide bromhydrique.

En faisant réagir le brome sur le toluène, en présence du bromure d'aluminium, Gustavson a obtenu le toluène pentabromé, et si les substances réagissantes sont employées dans le rapport de $C^{14}H^8$ à $5Br^2$, avec un léger excès de brome cependant, la réaction est très nette, et peut être recommandée comme méthode de préparation de l'acide bromhydrique sec. Le toluène peut être remplacé par de la benzine.

Préparation par les bromures. — On a vu plus haut que l'acide sulfurique, réagissant sur un bromure alcalin, ne pouvait permettre d'obtenir l'acide bromhydrique pur et par suite la réduction partielle éprouvée par l'acide sulfurique. Cependant A. Bertrand *Comptes rendus*, LXXXII, p. 96), substituant au bromure alcalin un bromure alcalino-terreux, le bromure de calcium par exemple, additionné d'une petite quantité d'eau, a constaté que l'acide bromhydrique n'était plus réduit par l'acide sulfurique, à part quelquefois une trace, au début de la réaction. Les meilleures proportions sont :

100 Bromure de calcium
5 Eau
100 Acide sulfurique.

La réaction est régulière si l'on fait agir sur le bromure de potassium de l'acide phosphorique concentré.

On prendra :

100 Bromure de potassium
300 Eau
100 Acide phosphorique sirupeux.

L'acide phosphorique très concentré décompose l'acide bromhydrique; avec l'acide étendu la réaction est presque nulle.

On peut préparer très aisément une solution étendue d'acide bromhydrique en décomposant une solution de bromure de baryum par de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, puis distillant le liquide, après séparation du sulfate de baryte (Glover).

ANALYSE.

L'analyse du gaz bromhydrique se fera, comme celle du gaz chlorhydrique, par le sodium qui s'empare du brome, mettant l'hydrogène en liberté.

On introduit dans une cloche courbe, sur le mercure, un volume déterminé de gaz et un fragment de sodium ; on chauffe légèrement pour terminer la réaction. Après refroidissement, on trouve que le volume de l'hydrogène est la moitié du volume primitif.

Si de la densité du gaz.	2,71
On retranche la demi-densité de l'hydrogène.	0,034
Il reste.	2,677

qui représente sensiblement la demi-densité de la vapeur de brome $\frac{5,54}{2} = 2,77$.

L'acide bromhydrique est donc formé par la combinaison, à volumes égaux, de la vapeur de brome et de l'hydrogène, sans condensation.

Le symbole Br représentant le poids de brome qui s'unit à 1 d'hydrogène ou 2 volumes de ce gaz, la formule HBr représente 4 volumes.

ÉQUIVALENT DU BROME.

La méthode suivie par les divers expérimentateurs est la même que celle qui a été exposée à propos du chlore.

On détermine successivement :

Le poids équivalent du bromure de potassium comparé à celui de l'oxygène ($O = 8$); par réduction des bromates,

$$KO,BrO^5 = KBr + 6\,O;$$

Le rapport entre le poids équivalent du bromure de potassium et celui du bromure d'argent, en déterminant le poids de bromure d'argent que donne un poids déterminé de bromure de potassium réagissant sur le nitrate d'argent; enfin *le rapport entre le poids équivalent de bromure de potassium et celui de l'argent*, en prenant un poids déterminé d'argent pur et fixant le poids de bromure de potassium nécessaire pour le précipiter complètement à l'état de bromure.

Les poids équivalents de l'argent et du bromure d'argent se trouvent ainsi déterminés par rapport à l'oxygène, et la différence entre le poids équivalent du bromure d'argent et celui de l'argent donnera *l'équivalent du brome*. Les poids équivalents de l'argent et du brome se trouvent ainsi fixés en prenant comme intermédiaire le bromure de potassium. Toute erreur portant sur un des premiers nombres entacherait d'erreur les déterminations ultérieures.

Dans cette suite d'opérations l'équivalent du potassium se trouve, par cela même, déterminé.

En rapportant le bromure de potassium à l'argent, M. Marignac (*Biblioth. univ. de Genève*, XLVI, p. 350. 1849) a obtenu 79,968 pour équivalent du brome et. par l'analyse du bromate de potasse, le nombre 79,99.

M. Dumas, en transformant le bromure d'argent fondu en chlorure et s'appuyant sur ses détermination antérieures de l'équivalent du chlore, a trouvé en 1859 (*Ann. de chimie et de physique* (3), LV, 1859), le nombre 80,02.

On prend généralement 80 pour équivalent du brome.

Les déterminations antérieures, faites en prenant comme point de départ du brome impur, et nous avons vu plus haut quelle difficulté on éprouvait à purifier ce corps, avaient fourni des nombres beaucoup plus faibles :

75,45.	Balard
75,28.	Liebig
78,27.	Berzélius
78,29.	Berzélius

M. Stas (Mémoires de l'Académie royale de Belgique, t. XXXII, 1865), par la transformation d'un poids donné d'argent en bromure, par la pesée du bromure d'argent et du bromure de potassium, a trouvé que :

100 parties d'argent équivalaient à 110,344 de bromure de potassium, et que 100 parties de bromure de potassium équivalaient à 157,7588 de bromure d'argent; on en déduit

$$\frac{Ag}{Br} = \frac{100}{74,08}.$$

Si l'on prend pour équivalent de l'argent le nombre déterminé antérieurement à propos de l'équivalent du chlore, ($Ag = 107,93$),

$$AgBr = 187,88,$$

d'où

$$Br = 79,95.$$

Combinaison du brome avec un poids déterminé d'argent. — Un poids déterminé de brome a été transformé en acide bromhydrique par l'acide sulfureux. Par la précipitation d'une solution de sulfate acide d'argent provenant de l'attaque d'un poids d'argent proportionnel à celui du brome et calculé en prenant 80 pour l'équivalent du brome, cet acide bromhydrique a été transformé en bromure d'argent et, après la séparation et le lavage de ce dernier, on a cherché dans la liqueur soit le brome, soit l'argent en excès.

Dans quatre opérations ainsi conduites, on a toujours trouvé un poids d'argent libre s'élevant à $\frac{1}{5000}$ du poids de l'argent mis en expérience.

100 d'argent ont ainsi formé, en moyenne, 174,0805 de bromure d'argent.
Avec l'équivalent 80 on aurait dû obtenir 174,074
Marignac avait obtenu en 1845 174,077

Analyse du bromate (Stas). (Réduction du bromate par l'acide sulfureux) :

AgBr. . . .	79,651
O.	20,349
	100,00

Poids moléculaire de AgBr . . . . . . 187,87 ;

D'où les nombres suivants :

Ag. . . .	107,921
Br. . . .	79,940.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME.

On ne connaît, d'une façon certaine, que deux composés oxygénés du brome, l'*acide hypobromeux* et l'*acide bromique* correspondant aux deux oxydes fondamentaux du chlore ; ils ne sont connus qu'à l'état d'hydrates, et le premier seulement en solution étendue.

Ils se forment exactement dans les mêmes conditions que les acides hypochloreux et chlorique : action du brome sur une solution alcaline étendue ou concentrée. Dans le premier cas, on aurait

$$2Br + 2(KO,HO) = KBr + KO,BrO + 2HO ;$$

dans le second,

$$6Br + 6(KO,HO) = 5KBr + KO,BrO^5 + 6HO.$$

Formés avec absorption de chaleur, ils présentent une grande instabilité; ce sont des oxydants énergiques et leur histoire chimique peut être presque complètement calquée sur celle des oxydes du chlore.

L'existence d'un acide *perbromique* n'est pas démontrée.

ACIDE HYPOBROMEUX

BrO,Aq.

Lorsqu'on fait agir le brome sur les solutions alcalines ou alcalino-terreuses étendues, on constate qu'il ne se dégage pas d'oxygène (Balard). Le brome disparaît, formant des bromures d'oxydes, comme on le croyait assez généralement avant les travaux de Balard sur les solutions alcalines décolorantes obtenues avec le chlore. Il s'est formé un hypobromite et un bromure, et la réaction peut se formuler ainsi :

$$2Br + 2(KO,HO) = KBr + KO,BrO + 2HO.$$

Les solutions ainsi obtenues jouissent des propriétés décolorantes et oxydantes des hypochlorites. Le liquide laisse dégager du brome en présence des acides étendus :

$$KBr + KO,BrO + 2(SO^3,HO) = 2(KO,SO^3) + 2Br + 2HO.$$

L'acide carbonique, agissant sur une solution concentrée, se comporte de même. Chauffée, la dissolution abandonne du brome en même temps qu'il se forme un bromate et le liquide a perdu ses propriétés décolorantes :

$$3(KO,BrO) = 2KBr + KO,BrO^5.$$

Saturant de brome les hydrates de chaux, de baryte et de strontiane, Balard obtenait des composés jaunes ou rouges qu'il supposait être analogues aux combinaisons obtenues avec le chlore dans les mêmes circonstances, c'est-à-dire des hypobromites mélangés de bromures; leur dissolution décolorait les matières végétales. Il est probable, en effet, qu'il se formait des hypobromites, mais il ne faut pas perdre de vue que les bromures peuvent fixer un second équivalent de brome et que leur dissolution, dans ces circonstances, se comporte comme le brome dissous : elle agit comme oxydant et décolorant. La dissolution concentrée des composés alcalino-terreux ainsi obtenus, dégage en effet du brome dans un courant d'acide carbonique; mais cependant, si la dissolution est étendue, et si on la distille dans le vide, après avoir subi l'action de l'acide carbonique, on recueille dans le récipient un mélange d'acide hypobromeux dissous et de brome.

On a répété avec le brome toutes les réactions qui avaient été mises en œuvre antérieurement pour préparer l'acide hypochloreux hydraté (Dancer).

Ainsi le brome et l'oxyde d'argent, en présence de l'eau, donnent de l'hypobromite d'argent et du bromure; mais il y a décomposition rapide du premier sel, il se dégage de l'oxygène et il se précipite du bromure :

$$AgO + BrO = AgBr + 2O.$$

Avec l'oxyde de mercure et l'eau bromée, il se forme un oxybromure de mercure et la dissolution renferme, soit un hypobromite de mercure, soit de l'acide hypobromeux que l'on peut séparer, en dissolutions étendues, par distillation dans le vide (Balard).

Les solutions de nitrate d'argent ou de nitrate mercurique, traitées par l'eau bromée, donnent de l'acide hypobromeux :

$$AgO,AzO^5 + 2Br + 2HO = AzO^5,HO + AgBr + BrO,HO.$$

Si l'on distille le liquide sous la pression de 50 millimètres, la température d'ébullition ne s'élève pas au-dessus de 40° et il passe un liquide jaune-paille, jouissant de propriétés décolorantes. A 60°, l'acide se détruit en donnant du brome.

L'analyse de ce liquide a été faite en réduisant l'acide hypobromeux par l'acide sulfureux, et dosant l'acide sulfurique et l'acide bromhydrique formés.

Le brome et l'oxygène étaient dans le rapport de 80 à 8, et l'on a vérifié d'ailleurs que dans la réaction du brome sur le nitrate d'argent, la moitié du brome était précipitée à l'état de bromure d'argent (Dancer).

Il paraît donc établi que l'acide hypobromeux existe en dissolution aqueuse étendue, mais il présente plus d'instabilité que l'acide hypochloreux.

On a vainement essayé de préparer le gaz hypobromeux. Gay-Lussac avait cru l'obtenir par l'action du brome en vapeur sur l'oxyde de mercure sec. Mais le gaz ainsi préparé n'est composé presque exclusivement que d'oxygène (Pelouze).

CHALEUR DE FORMATION.

La chaleur de formation de l'acide hypobromeux paraît peu différente de celle de l'acide hypochloreux. Elle a été déterminée par MM. Thomsen et Berthelot.

Les réactions du brome sur les solutions alcalines étendues donnent les dégagements de chaleur suivants :

NaO + Br	à + 9°	$+ 6^{cal},0$
KO + Br	+ 11°	+ 5, 95
BaO + Br	+ 13°	+ 5, 7.

Si l'on admet que l'acide hypobromeux étendu dégage, en s'unissant aux bases, les mêmes quantités de chaleur que l'acide hypochloreux ($+ 9^{cal},5$), on aurait :

$$\text{Br liquide} + O + Aq. = BrO \text{ étendu } -6,7$$
$$\text{Br gaz.} + O + Aq. = BrO \text{ étendu } -3,0.$$

On a trouvé pour l'acide hypochloreux :

$$Cl + O + Aq. = ClO \text{ étendu } -2^{cal},9.$$

ACIDE BROMIQUE.

$BrO^5Aq.$

L'acide bromique a été préparé et étudié pour la première fois par Balard. Il n'est pas connu à l'état anhydre.

FORMATION.

1° Lorsqu'on sature de brome une dissolution concentrée de potasse, il se produit du bromate de potasse, peu soluble, qui cristallise :

$$6Br + 6(KO,HO) = 5KBr + KO,BrO^5 + 6HO.$$

Si l'on chauffe une solution d'hypobromite de potasse, il se forme de même un bromate :

$$3(KO,BrO) = 2KBr + KO.BrO^5.$$

2° Le chlorure de brome, en présence d'une solution alcaline, donne un chlorure et un bromate.

3° Par le brome et une solution alcaline on n'obtient à l'état de bromate qu'un sixième du brome employé; mais le bromure de potassium peut être transformé intégralement en bromate par le chlore en présence d'une solution alcaline :

$$KBr + 6(KO,HO) + 6Cl = KO,BrO^5 + 6KCl + 6HO.$$

Si l'on opère en solution chaude, le bromate de potasse cristallisera par refroidissement. Il convient d'employer un peu moins de 6 équivalents d'alcali, afin d'avoir un peu de brome libre et d'éviter ainsi, autant que possible, la formation du chlorate de potasse. Le sel est purifié par cristallisations successives, égoutté et lavé. Il sera pur lorsque, à l'état dissous, il ne troublera pas une solution bouillante de sulfate d'argent tout à fait neutre (Stas).

PRÉPARATION.

Le bromate de potasse obtenu par une des méthodes précédentes sera transformé en bromate de baryte par double décomposition, en versant dans la dissolution du sel précédent, portée à l'ébullition, une dissolution également étendue de chlorure de baryum. Par refroidissement rapide, le sel se dépose en cristaux impalpables qui se laissent laver aisément et débarrasser de toute trace de chlorure alcalin[1].

Le bromate en poudre impalpable est délayé dans l'eau à laquelle on ajoute un poids correspondant d'acide sulfurique (environ 200 p. de sel pour 50 d'acide sulfurique). Le liquide est décanté et l'on s'assure, avec de l'eau de baryte, qu'il ne renferme plus d'acide sulfurique en excès, ce qui arrive presque toujours, malgré le soin qu'on ait pris de mettre un excès de bromate de baryte.

L'acide bromique peut être amené, par évaporation, à l'état sirupeux.

On obtient une solution étendue d'acide bromique en décomposant le bromate d'argent par le brome :

$$5(AgO, BrO^5) + 6Br + 6HO = 5AgBr + 6(BrO^5, HO).$$

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide bromique le plus concentré qu'on puisse obtenir est un liquide sirupeux, incolore, fortement acide. Il se décompose, quand on le chauffe vers 100°, avec dégagement de vapeurs de brome et d'oxygène (Balard, Rammelsberg).

C'est un oxydant énergique. L'acide sulfureux est transformé par lui en acide sulfurique et il y a mise en liberté de brome :

$$5SO^2 + BrO^5 = 5SO^3 + Br.$$

1. Voir pour la préparation du bromate de potasse et du bromate de baryte purs : Stas, « Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques. » Mémoires de l'Académie royale de Bruxelles, 1865, p. 159.

Si l'on opère en présence de l'eau et de l'acide sulfureux en excès, le brome décomposant l'eau donne de l'acide bromhydrique :

$$Br + SO^2 + HO = HBr + SO^3;$$

en sorte que la réaction finale sera, en présence de l'eau et de l'acide sulfureux :

$$BrO^5 + 6SO^2 + 7HO = 6(SO^3, HO) + HBr.$$

Cette même réaction se produira en substituant à l'acide un de ses sels, le bromate d'argent par exemple :

$$AgO, BrO^5 + 6SO^2 + 6HO = 6(SO^3, HO), + AgBr.$$

Avec l'hydrogène sulfuré, il se forme de l'eau, du brome et du soufre :

$$BrO^5, HO + 5HS = Br + 6HO + 5S.$$

Avec les hydracides, l'acide bromhydrique, par exemple, le brome serait mis en liberté :

$$BrO^5, HO + 5HBr = 6HO + 6Br.$$

CHALEUR DE FORMATION.

En réduisant le bromate de potasse dissous par l'acide sulfureux, M. Berthelot a obtenu, pour la formation de l'acide bromique, à partir de ses éléments :

$$Br\ liq. + O^5 + HO + Eau = BrO^5, HO\ étendu \quad -24^{cal},8$$
$$Br\ gaz. + O^5 + HO + Eau = BrO^5, HO\ étendu \quad -21^{cal},1.$$

M. Thomsen a donné, pour cette dernière réaction, des nombres fort différents l'un de l'autre :

$$-28^{cal},8 \qquad\qquad -21^{cal},8$$

Si l'on compare la chaleur de formation de l'acide bromique à celle de l'acide chlorique, on trouve pour la réaction :

$$Cl\ gaz. + O^5 + HO + Aq. = ClO^5, HO\ étendu \quad -12^{cal},5$$

c'est-à-dire sensiblement la moitié du nombre obtenu avec le brome, et l'acide bromique, en effet, est moins stable encore que l'acide chlorique.

Bromates. — Les bromates sont monobasiques, insolubles, ou fort peu solubles dans l'eau froide.

Une solution d'acide bromique ou d'un bromate alcalin donne, dans les sels d'argent, un précipité blanc de bromate d'argent soluble dans un grand excès d'eau et ne se produisant pas, par conséquent, dans les solutions très étendues.

Dans les solutions concentrées des sels de plomb on obtient un précipité blanc, soluble dans un grand excès d'eau bouillante, et cristallisable. La calcination ramène les bromates à l'état de bromures, faciles dès lors à caractériser ; cette réduction peut être obtenue par l'acide sulfureux dissous : l'hydrogène sulfuré donne un dépôt de soufre.

Quelques bromates métalliques laissent, par calcination, dégager des vapeurs de brome et l'oxyde métallique reste, ou mieux un oxybromure (bromate de zinc).

Le bromate de baryte ($BaO, BrO^5 + Aq$) est isomorphe des chlorates et iodates correspondants ; le bromate d'argent est isomorphe du chlorate ; mais il n'y a pas isomorphisme entre le chlorate de potasse (cubique) et le bromate de potasse (rhomboédrique). (Marignac et Rammelsberg.)

ANALYSE.

On réduit, par l'acide sulfureux, un poids P d'un bromate, le bromate d'argent par exemple, et on pèse le bromure formé ; soit p le poids de ce dernier.

P-p est le poids d'oxygène du bromate. La composition du bromure d'argent est connue ; il est facile de calculer le poids p' de brome et le poids p'' d'argent que renferme le poids p de bromure d'argent recueilli, et par suite le poids p''' d'oxygène uni à l'argent. On reconnaît ainsi que le rapport entre le poids d'oxygène de l'acide et le poids d'oxygène de la base, dans le bromate d'argent, est de 5 à 1. La formule générale des bromates neutres est dès lors MO, BrO^5.

ACIDE HYPERBROMIQUE.

Kœmmerer a signalé l'existence d'un acide perbromique qu'il obtenait en déplaçant, par le brome, le chlore de l'acide perchlorique. Il obtenait ainsi, après évaporation au bain-marie, un liquide oléagineux, incolore, qui n'est pas décomposé par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique. On le trouverait également parmi les produits de distillation de l'acide bromique.

Muir préparait cet acide en agitant du brome avec une solution aqueuse d'acide perchlorique. En saturant par la potasse, on obtenait le sel de potasse isomorphe du periodate et du perchlorate. Le sel de baryte était obtenu cristallisé en mélangeant des solutions de perbromate de potasse et de chlorure de baryum, après addition d'alcool. Dans la séance de la Société chimique de Londres du 15 mai 1876, Muir a contredit son premier travail.

L'existence d'un acide perbromique n'est donc pas établie avec certitude.

CHLORURE DE BROME.

Balard avait remarqué qu'en déplaçant le brome par le chlore, dans les eaux mères des marais salants, il se formait une combinaison des deux métalloïdes, un chlorure de brome, lorsque le chlore était en excès; c'est là même un des inconvénients de cette méthode primitivement employée par Balard pour l'extraction du brome, et on a vu quelle difficulté on éprouvait à se débarrasser complètement de ce produit secondaire.

En faisant passer un courant de chlore dans du brome, et condensant les vapeurs au moyen d'un mélange réfrigérant, Balard avait obtenu un liquide jaune rougeâtre, très volatil, soluble dans l'eau, d'une odeur très désagréable; il décolore le tournesol sans le rougir; avec les alcalis, il donne un chlorure et un bromate. On a attribué à ce composé la formule $BrCl^5$, se basant probablement uniquement sur cette réaction :

$$BrCl^5 + 6(KO,HO) = 5KCl + KO,BrO^5 + 6HO.$$

La formule BrCl paraît cependant plus probable. Le chlorure de brome n'est pas nettement défini comme espèce chimique, on ne l'a pas obtenu à l'état solide ; on ne peut prendre sa densité de vapeur, car il est peu stable.

Bornemann décrit le chlorure de brome BrCl comme un liquide rouge-brun, mobile, stable seulement jusque vers + 10° et se transformant au delà, en grande partie, en ses éléments constituants. Il se dissout dans l'eau avec une couleur jaune; la dissolution ne précipite pas le chlorure de baryum seul; mais, après addition d'alcali, le précipité cristallin de bromate de baryte se forme immédiatement.

Schœnbein, en mélangeant des volumes égaux d'eau bromée à 1 pour 100 et d'eau de chlore saturée, obtenait un liquide jaune pâle, qui reprenait la couleur rouge du brome si on le mettait en présence d'un corps susceptible de s'emparer du chlore. Le chlorure de brome est enlevé par l'éther.

Lœvig avait annoncé la formation, à basse température, d'un hydrate BrCl $+ 5H^2O^2$, analogue aux hydrates que l'on obtient avec le chlore et le brome pris séparément. Bornemann a constaté que la masse cristalline qui résulte de l'addition de l'eau au chlorure de brome au-dessous de 0°, aurait pour composition BrCl $+ 10H^2O^2$, si l'on voulait le considérer comme un composé défini.

M. Berthelot a essayé de déterminer la chaleur de formation du chlorure de brome. Le brome introduit dans le chlore gazeux s'y combine et le composé reste liquide, offrant tous les signes d'une dissociation. La détermination suivante n'est donc qu'approximative :

$$\text{Cl gaz.} + \text{Br liq.} = \text{BrCl liq.} \quad + 0^{cal},60.$$

Avec le brome gazeux, on aurait $+ 4^{cal},6$. Ce nombre est sensiblement la moitié de $+ 9^{cal},8$, chaleur de formation du chlorure d'iode liquide.

BIBLIOGRAPHIE.

Brome.

Balard. — Annales de chimie et de physique (2), t. XXXII, p. 337.
Baumhauer. — Deutsche chemische Gesellschaft, t. IV, p. 927.
Crafts. — Comptes rendus, t. XC, p. 183.
Crafts et Meier. — Bulletin, Société chimique, t. XXXIII, p. 501, 550.
— Bulletin, Société chimique, t. XXXIV, p. 2.
Berthier. — Annales de chimie et de physique (2), t. LXXVII, p. 417 ; t. LXXIX, 164.
Berthelot. — Annales de chimie et de physique (5), t. XIV, p. 368, et Mécanique chimique, t. II, p. 480; t. I, p. 379, 489.
Bulletin de la Société chimique (2), t. XXXIV, p. 17.
Hermann. — Ann. der Chemie und Pharm., t. XCV, p. 211.
Liebig. — Annales de chimie et de physique (2), t. XXXIII, p. 330.
Löwig. — Annalen der Physik., t. XIV, 485. — Annales de chimie et de physique (2), t. XLII, p. 113.
Knapp. — Traité de chimie technologique et industrielle. Traduction Mérijot et Debize, t. II, p. 608.
V. Meyer et H. Züblin. — Deutsche chemische Gesellschaft, t. XIII, p. 405 (1880).
De la Rive. — Annales de chimie et de physique (2), t. XXXV, p. 160.
Ramsay. — Deutsche chemische Gesellschaft, t. XIII, 2146.
Stas. — Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques. — Mémoires de l'Académie de Belgique, t. XXXV, 1865.
Sérullas. — Ann. de chim. et de phys. (2), t. XXXIV, p. 95; t. XLV, p. 190.
R. Wagner. — Chemisches Centralblatt, t. VI, p. 711, et Bulletin de la Société chimique, t. XXXV, p. 137.

Acide bromhydrique.

A. Bertrand. — Comptes rendus, t. LXXXII, p. 96.
Bruylants. — Deutsche chemische Gesellschaft, t. XII, p. 2059.
Bull. Académie royale des sciences de Belgique (2), t, XLVII, juin 1879.
Berthelot. — Ann. de chim. et de phys. (5), t. IV, p. 477; t. XIV, p, 368; t. XVI, p. 433.
Comptes rendus, t. LXXXVI, p. 279.
Bineau. — Ann. ch. et ph. (3), t. VII, p. 262.
Damoiseau. — Comptes rendus, t. XCI, p. 885.
Ditte. — Ann. de chim. et de phys. (5), t. X.
Linnemann. — Ann. der Chemie und Pharmacie, t. CLXI, p. 198.
Meyer et Züblin. — Deutsche chemische Gesellschaft, t. XIII, p. 404.
Pellet et Champion. — Comptes rendus, t. LXX, p. 620, et Bulletin de la Société chimique (2), t. XIII, p. 19.
Roscoë et Dittmar. — Quarterly Journal, t. XIII, p. 157.
Topsoë. — Deutsche chemische Gesellschaft, t. III, p. 400.
Bulletin Soc. chim. de Paris (2), t. XIV, p. 190.
Wright. — Chemical News, t. XIII, p. 242, et Bulletin de la Société chimique (2), t. XVI, p. 75.

Équivalent.

Balard. — Ann. de chim. et de phys. (2), t. XXXII.
Berzélius. — Ann. de chim. et de phys. (2), XL, p. 430, et Traité de chimie, t. IV, p. 526 (édition française, 1847).
Dumas. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. LV.
Marignac. — Bibliothèque universelle de Genève, t. XLVI, p. 350.
Stas. — Nouvelles recherches sur les proportions chimiques. Mémoires de l'Académie royale de Belgique, t. XXXV (1865).

Composés oxygénés du brome.

Balard. — Ann. de chim. et de phys. (2), t. XXXII, p. 337 (1826).
Berthelot. — Annales de chim. et de phys. (5), t. X, p. 377.
Dancer. — Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXXV, p. 237, et Annales de chimie et physique (3), t. LXVIII, p. 214.

Fritzch. — Journal für praktische Chemie, t. XXIV, p. 291.
Kœmmerer. — Journal für praktische Chemie, t. XC, p. 190.
Löwig. — Pogg. Annalen, t. XIV, p. 185.
Muir. — Deuts. chem. Gesells. 1876, p. 1135, et Chemical Society Journal (2), t. XII, p. 324.
Rammelsberg. — Poggendorff Annalen, t. LII, p. 79; t. LV, p. 63.
Sérullas. — Ann. de chim. et de phys., t. XLV, p. 203.
Thomsen. — Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft (1873), t. VI, p. 431-1534.

Chlorure de brome.

Balard. — *Loc. cit.*
Berthelot. — Bulletin. Soc. chimiq. de Paris, t. XXXIV, p. 15.
Bornemann. — Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXXIX, p. 183.
Schœnbein. — Journal für praktische Chemie, t. LXXXVIII, p. 483.

IODE

Par M. A. JOLY

Équivalent, poids atomique	127
Équivalent en volume.	2
Densité à l'état gazeux.	8,72
Densité rapportée à l'hydrogène.	127
Poids du litre	11gr,38

Des eaux mères des cendres de varechs, Courtois, salpêtrier à Paris et chimiste habile, retirait, en 1811, une matière solide dont il ébaucha l'étude. Clément, auquel Courtois avait remis quelques échantillons de cette substance, communiquait à l'Académie des sciences les premiers résultats de son travail, le 20 novembre 1813, et annonçait que Gay-Lussac allait le continuer. Il remettait en même temps des fragments de la nouvelle substance à H. Davy, qui avait obtenu, par faveur spéciale de Napoléon Ier, la permission de traverser la France pour aller en Italie, et se trouvait alors à Paris. Simultanément, Gay-Lussac et Davy caractérisaient un nouveau corps simple, l'*Iode* (ἰωδής, violaceé), remarquable par les vapeurs violettes qu'il émet sous l'action de la chaleur. En 1814, Gay-Lussac publiait le résultat de ses travaux en un mémoire resté célèbre [1].

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'iode est un corps solide, gris noirâtre, doué de l'éclat métallique; il se présente ordinairement sous forme de paillettes cristallines, opaques, faciles à pulvériser.

La densité est 4,948 à 17°. — L'iode fond à la température de 113°,6 (Regnault).

Il émet à la température ordinaire des vapeurs violettes très sensibles et dont l'odeur rappelle celle du chlore. La température d'ébullition est comprise entre 175° et 180° (Gay-Lussac); elle serait supérieure à 200° suivant M. Stas.

Les vapeurs d'iode, en se condensant sur un corps froid, donnent de petits

1. *Annales de chimie*, XCI.

cristaux très brillants, qui se déplacent lentement par suite des variations de température d'un point à l'autre du vase dans lequel l'iode est renfermé et l'on peut obtenir ainsi par sublimation lente, à la température ordinaire, des cristaux mesurables.

Chaleur spécifique à l'état solide	0,05412
» liquide	0,10822
Chaleur de fusion (pour $I = 127$)	$-1^{cal},49$ (Regnault)
Chaleur de volatilisation (pour $I^2 = 22^l,52$)	$+6^{cal},0$ (Favre et Silbermann).

L'iode est mauvais conducteur de l'électricité ; il colore la peau en jaune, comme l'acide nitrique, mais la couleur disparaît assez rapidement.

Cristallisation. — L'iode s'obtient en cristaux déterminés par sublimation, par fusion, et par dissolution dans divers liquides ; il a toujours la même forme et n'offre aucune des particularités observées pour le soufre, le sélénium et le phosphore.

La sublimation donne de beaux cristaux quand on place l'iode dans une cornue sur un bain de sable chauffé à environ 50°. Une solution d'iode dans l'acide iodhydrique donne de gros cristaux quand on la laisse longtemps dans un flacon ouvert.

Si l'on évapore une dissolution d'iode dans l'alcool, on n'obtient que de petits cristaux. L'iode fondu donne, par refroidissement, de beaux cristaux comme le soufre. La forme de l'iode a été donnée par Wollaston et Marchand, mais d'une manière incomplète. — Mitscherlich a obtenu des cristaux mesurables au goniomètre de réflexion. L'iode cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit (fig. 146 et 147) et la forme dominante est un octaèdre $b^{\frac{1}{2}}$ avec les faces latérales m, g^1, la base p, et les octaèdres

$$u = (b^1\, b^{\frac{1}{2}}\, h^{\frac{2}{3}}),\ v = (b^1\, b^{\frac{1}{2}}\, h^{\frac{1}{5}}),\ b^{\frac{9}{2}}.$$

Fig. 146.

Fig. 147.

Fig. 148.

Dans les cristaux formés par sublimation, les faces p ou g^1 sont tellement prédominantes que les cristaux prennent la forme de tables rhomboïdales aplaties; quelquefois deux tables sont si régulièrement placées l'une sur l'autre, que les faces de la première sont parallèles aux faces correspondantes de la seconde (fig. 148).

La même disposition s'observe aussi sur les cristaux obtenus par fusion ; mais

leurs faces sont rarement bien nettes. Dans les cristaux obtenus par évaporation d'une solution alcoolique, ce sont les faces $b\frac{1}{2}$ qui dominent, les faces g^1 et p sont peu développées; les faces u sont, au contraire, plus grandes que $b\frac{1}{2}$. Une dissolution d'iode dans l'acide iodhydrique a donné des cristaux, dont les faces v étaient si développées que p avait presque disparu et que $b\frac{1}{2}$ et g^1 ne formaient plus que de très petites facettes. Les faces m et $b\frac{2}{3}$ sont rares.

Les cristaux les mieux déterminables sont ceux que l'on obtient par sublimation; seulement l'iode se volatilise si promptement à l'air que les incidences ont dû être mesurées rapidement au goniomètre de Wollaston. La moyenne de plusieurs mesures a donné $b\frac{1}{2} : b\frac{1}{2} = 118^\circ 18'$ en avant; $b\frac{1}{2} : b\frac{1}{2} = 155^\circ 52'$ à la base; ce sont ces angles qui ont servi à calculer tous les autres et à établir les dimensions de la forme primitive considérée comme un prisme rhomboïdal droit. Un côté de la base de ce prisme est à sa hauteur dans le rapport des nombres $b : h :: 1000 : 1156,96$.

$b\frac{1}{2} b\frac{1}{2} = 118^\circ 18'$ en avant
$b_2 g^1 = 120^\circ 51'$
$b\frac{1}{2} b\frac{1}{2} = 44^\circ 8'$ par-dessus p
$b\frac{1}{2} b\frac{1}{2} = 155^\circ 52'$ — m
$b\frac{1}{2} p = 112^\circ 4'$.
$mm = 112^\circ 49'$
$uu = 157^\circ 29'$ en avant.

Densité de vapeur. — La densité de vapeur de l'iode déterminée vers 500° a été trouvée égale à 8,82 (Dumas); 8,70 à la température d'ébullition du soufre (440°) (Deville et Troost). La densité théorique, correspondant à l'équivalent en poids 127 et à l'équivalent en volume 2, est 8,80.

Ce nombre n'est pas indépendant de la température et de la pression sous laquelle on opère; les travaux de V. et C. Meyer ont attiré, dans ces derniers temps, l'attention sur la variabilité des densités de vapeurs des corps simples de la famille du chlore.

On a vu que V. et C. Meyer[1] avaient trouvé pour la densité du chlore « naissant », dégagé de sa combinaison avec le platine, une densité sensiblement normale jusqu'à 600°, et que, à partir de cette température, la densité diminuait et à 1200°, elle n'était plus que les $\frac{2}{3}$ de la densité normale, puis diminuait de nouveau. Même fait a été constaté pour le brome (Meyer et Züblin).

Pour le chlore libre, au contraire, J.-M. Crafts et F. Meier avaient trouvé une densité de vapeur sensiblement normale à toute température.

L'iode libre, suivant V. Meyer, passe par les mêmes phases que le chlore dégagé du chlorure de platine.

Températures	Densités	$\frac{D}{D'}$
253°	8,89-8,85	
450°	8,84-8,85	
586°	8,73-8,71-8,71	0,99

1. Les appareils de V. et C. Meyer sont décrits dans les Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, XII, 1114.

842°	6,68-6,80-6,80	0,77
1027°	5,75-5,74	0,65
1570°	5,67-5,60-5,71-5,81	0,65
»	4,53-4,55-4,57	0,51

Ces derniers nombres ont été obtenus à une température plus élevée, en substituant au cylindre en porcelaine des expériences précédentes un cylindre en platine protégé par un cylindre de porcelaine.

Ainsi la densité, normale jusqu'à 600°, décroît et devient sensiblement égale aux $\frac{2}{3}$ de la densité normale, aux températures élevées. Les températures étaient évaluées par une méthode calorimétrique, au moyen d'un bloc de platine de 4^cc^,5 de volume, chauffé dans un cylindre en fer, que l'on suppose capable de prendre, dans la flamme du four Perrot, la même température que le cylindre de porcelaine de 20 centimètres de long et de 100 centimètres cubes de capacité qui occupe toute la longueur du fourneau. — Les températures ainsi estimées présentent une grande incertitude par suite de la variation des chaleurs spécifiques du platine aux diverses températures, et aux températures élevées, cette chaleur spécifique du platine ne peut être connue exactement.

Dans une seconde série de déterminations, aux environs de 1000°, les températures étaient mesurées à l'aide d'un thermomètre à gaz, et V. Meyer trouva :

1045°	5,76
1065°	6,16
1062°	5,72
1124° } 1109° }	5,92
1084° } 1095° }	5,78,

en moyenne (5,87) pour des températures comprises entre 1050° à 1100°.

Les expériences de J. M. Crafts et F. Meier ont fourni des nombres un peu différents. D'après ces expérimentateurs, « la densité de l'iode commence à être anormale entre 600° et 700°, et diminue *progressivement* avec l'accroissement de température jusqu'à ce que le rapport avec la densité théorique devienne, vers 1390°, égal à 0,60. »

Ils supposent que cette diminution peut continuer pour atteindre le rapport 0,50 à une plus haute température.

Ils ont obtenu en effet :

Température.	Densités.	$\frac{D'}{D}$.
445°	8,70 — 8,78 — 8,75	
677° — 682°	8,06 — 8,55	0,94
757° — 770° — 765°	8,05 — 8,28	0,95
851° — 878°	8,04 — 8,11	0,92
1039° — 1059° — 1050°	7,18 — 7,02 — 6,85	0,81
1270° — 1280°	6,07 — 5,57	0,66
1390°	5,25 — 5,31	0,60
1468°	5,06 — 5,07	0,58

M. Troost (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 54) a repris les déterminations des densités de vapeurs de l'iode avec les mêmes appareils qui avaient servi à H. Sainte-Claire Deville, et à lui-même, pour déterminer les densités de vapeur du sélénium et du tellure (ballon en porcelaine vernie intérieurement et extérieurement, chauffé dans un moufle horizontal, dans un fourneau à huile lourde). Aux environs de 1200°, les nombres ont été :

1235,5	5,82
1241	5,71
1250	5,65

La densité déterminée dans des ballons de verre peu fusibles, à 665° (température d'ébullition du sélénium) a été trouvée par M. Troost égale à 8,57. (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 31.)

Pour calculer la densité, on admet que la vapeur d'iode a un coefficient de dilatation constant et égal à celui de l'air.

En opérant à température constante (température d'ébullition du soufre), et faisant décroître la pression sous laquelle s'effectue la vaporisation, M. Troost a trouvé des nombres qui vont également en décroissant à mesure que la pression diminue :

Pressions.	D.
768^{mm},0	8,70
67^{mm},2	8,20
48^{mm},6	7,75
48^{mm},57	7,76
34^{mm},52	7,35

Il résulte de ces expériences que la densité de vapeur de l'iode diminue lorsque, à pression constante, on porte cette vapeur à des températures croissantes, ou lorsque, opérant à température fixe, on abaisse la pression. Ces variations doivent être attribuées, par conséquent, plutôt aux variations du coefficient de dilatation qu'à un changement allotropique, comme cela paraît se produire pour la vapeur de soufre. Dans ce dernier cas, en effet, M. Troost a obtenu pour la densité de vapeur, à température invariable (440°), quelque faible que soit la pression, un nombre constant 6,6.

La vapeur d'iode devient incandescente à une température élevée, à la manière d'un corps solide. Dans un tube de verre de Bohême, on place un fragment d'iode, on chauffe fortement le tube à quelque distance de l'iode, et lorsqu'il est rouge sur une grande étendue, jusqu'à ce qu'il ne soit plus visible dans l'obscurité, on volatilise rapidement l'iode. La vapeur, dès qu'elle pénètre dans la partie chauffée du tube, s'illumine en rouge d'une façon très intense. — Le spectre de cette vapeur est un spectre continu. (Salet. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, 1872, p. 455.)

Dissolvants. — L'iode est peu soluble dans l'eau, qui en dissout au plus $\frac{1}{7000}$ à la température ordinaire et qui prend alors une coloration brun clair. Cette dissolution s'altère peu à peu à la lumière, elle contient alors de l'acide iodhydrique; nous reviendrons sur cette réaction en étudiant les propriétés chimiques de l'iode.

L'alcool dissout l'iode (*teinture d'iode*) en prenant une couleur brun foncé. Si l'on

additionne cette solution alcoolique d'un grand excès d'eau, l'iode se précipite en partie sous forme d'un précipité brun.

L'iode est également soluble dans l'éther, mais il est beaucoup plus soluble dans le sulfure de carbone, dans la benzine, dans le chloroforme, auxquels il communique une belle couleur améthyste.

Une solution aqueuse d'acide iodhydrique dissout plus d'iode que l'eau pure. La quantité d'iode que peut dissoudre l'eau chargée d'acide iodhydrique n'est pas en rapport constant avec la quantité d'acide; elle dépend aussi de l'état de dilution de la liqueur. Lorsqu'à une solution concentrée, saturée d'iode, on ajoute de l'eau, il se produit un dépôt d'iode qui va en croissant jusqu'à ce qu'il se soit déposé les 3/4 environ de l'iode dissous (Bineau). Nous renverrons d'ailleurs, pour l'étude des solutions d'acide iodhydrique ioduré, à la monographie de l'acide iodhydrique.

L'iode est également beaucoup plus soluble dans une dissolution d'iodure de potassium que dans l'eau pure. Une dissolution renfermant 1 partie d'iodure de potassium pour 1 partie d'eau peut dissoudre environ 4 parties d'iode. Les dissolvants de l'iode, éther, sulfure de carbone, chloroforme, enlèvent complètement l'iode à ces dissolutions.

SPECTRE DE L'IODE.

Le spectre électrique s'obtient à l'aide de l'excitateur ou d'un tube à gaines. Dans le premier cas, on laisse dans le tube où l'on a fait le vide une assez grande quantité d'iode, afin de faire varier facilement la pression dans des limites assez étendues en chauffant l'appareil. On se sert de la machine de Holtz (Salet).

L'étincelle est bleuâtre; lorsqu'on augmente la tension en chauffant et qu'on emploie la bobine, elle s'entoure d'une gaine fusiforme orangée présentant un spectre continu.

Pour analyser les différentes lumières émises par les diverses régions de l'étincelle, on projette l'image de celle-ci sur la fente du spectroscope à l'aide d'une lentille; on peut alors s'assurer que le trait de feu donne seul des lignes :

Spectre de lignes.			Plücker.
		λ = 624	
Iα		613	
Iβ		607,5	
Iγ		596.	594,7
Iδ	....	579	
	1.	578	
	2.	576,5	
	3.	574	
	4.	571,5	
	....	569,5	
	5.	568,5	
Iε		563	

Iξ	1. . . 549,6	
	2. . . 547	
	3. . . 544,7	
	4. . . 540,7	
Iη	534,8	533,7
	533,8	
Iθ	524,3	
Iμ	513,8	513,7
Iν	506,5	
	467,5	466,1
	466,5	
Iπ	463,4	462,9
Iρ	448	444,6
	447	
	445,5	
	445	
Iσ	421	421,5

L'absorption de la lumière par la vapeur d'iode fournit un très beau spectre primaire, étudié par M. Thalen.

Le spectre d'absorption de la vapeur d'iode s'étend du rouge au bleu. Il n'y a pas de bandes d'absorption sensibles au delà de la moitié du bleu, ni dans le spectre photographique.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Métalloïdes. — L'hydrogène ne se combine pas avec l'iode sous l'influence de la lumière solaire; ces deux corps ne se combinent pas sensiblement quand on les fait passer dans un tube chauffé. Nous verrons au contraire, en étudiant l'acide iodhydrique, que ce gaz est presque complètement décomposé en ses éléments sous l'action de la lumière; que, sous l'action de la chaleur, il commence à se dissocier à 180°, sous la pression ordinaire, et que la proportion de gaz dissocié augmente avec la température ou, à la même température, avec la pression sous laquelle on opère.

Il y a combinaison de la vapeur d'iode et de l'hydrogène en présence de la mousse de platine chauffée vers 300-400° (Corenwinder), mais la combinaison est incomplète.

L'iode se sépare donc nettement, d'après la façon dont il se comporte vis-à-vis de l'hydrogène, du chlore et même du brome. Et en effet, tandis que les acides chlorhydrique et bromhydrique sont formés à partir des éléments gazeux, avec des dégagements de chaleur :

$$H + Cl = HCl \dots\dots\dots\dots + 22^{cal},0$$
$$H + Br = HBr \dots\dots\dots\dots + 13^{cal},5$$

l'acide iodhydrique serait formé, à partir de l'hydrogène et de l'iode en vapeurs, avec une absorption de chaleur de $-0^{cal},8$ (Berthelot).

La combinaison de l'iode et de l'oxygène n'a pas été obtenue directement. Mais

sous l'influence de l'effluve M. Ogier a obtenu les composés anhydres IO^5, IO^4, IO^5 et IO^7. Schœnbein avait observé la formation d'acide iodique anhydre IO^5, par l'action de l'ozone sur l'iode. Enfin M. Salet a constaté, dans la flamme de l'hydrogène mélangé d'une petite quantité de gaz iodhydrique, la présence de l'acide iodique. Nous reviendrons sur ces réactions en étudiant les composés oxygénés de l'iode.

Mais l'iode se combine directement avec les autres métalloïdes de la famille de l'oxygène, c'est-à-dire avec le soufre, le sélénium et le tellure.

Avec le phosphore la combinaison se produit avec dégagement de chaleur. Si l'on opère en présence de l'oxygène, il y aura inflammation du phosphore. Il suffit, par exemple, de placer sur une brique, à peu de distance l'un de l'autre, un morceau de phosphore et un fragment d'iode. Au contact des vapeurs d'iode, le phosphore ne tarde pas à s'enflammer. On modère la réaction en faisant réagir ces deux corps dissous dans le sulfure de carbone, et, suivant les proportions employées, on obtient deux composés parfaitement cristallisés : un biiodure PhI^2, ou un triiodure PhI^3.

Lorsque l'iode réagit sur le phosphore, une grande partie de ce dernier est transformée en phosphore rouge (Brodie). Il suffit, pour effectuer cette réaction, de chauffer, dans un grand ballon rempli d'acide carbonique, du phosphore avec une petite quantité d'iode. Une réaction violente se produit, et il reste une masse dure, à l'éclat semi-métallique; il s'est formé du phosphore rouge.

On connaît également deux iodures d'arsenic AsI^3 et AsI^2 que l'on obtient, comme les composés correspondants du phosphore, en faisant réagir les deux corps en présence du sulfure de carbone.

Le silicium cristallisé et l'iode en vapeur donnent de l'iodure de silicium, Si^2I^4 (Friedel).

L'azote et le carbone ne se combinent pas avec l'iode directement.

Les chaleurs de formation des principaux composés que l'iode forme avec les métalloïdes sont :

$$Ph + I^3 = PhI^3 \text{ cristallisé.} \quad +26^{cal},7$$
$$As + I^3 = AsI^3 \text{ cristallisé.} \quad +28^{cal},8$$
$$Si^2 + I^4 = Si^2I^4 \text{ solide. . .} \quad +58^{cal},0.$$

Dans ces réactions l'iode est pris à l'état gazeux (Berthelot).

En comparant ces nombres avec ceux qui ont été donnés pour les composés correspondants du chlore et du brome, on voit qu'ils sont tous inférieurs à ceux-ci. On doit en conclure, et l'expérience le vérifie aisément, que l'iode devra être déplacé par le chlore et par le brome.

Le chlore et le brome forment avec l'iode des composés définis.

L'iode absorbe le chlore à la température ordinaire, et si on arrête l'opération lorsque l'iode a pris un équivalent de chlore et que l'on distille, en recueillant ce qui passe vers 100°, on obtient un protochlorure ICl, solide, rouge foncé. En présence d'un excès de chlore, c'est un trichlorure ICl^3, solide, jaune, qui prendrait naissance.

Les combinaisons de l'iode et du brome sont moins bien connues. Balard a signalé un composé solide, résultant de l'union directe du brome et de l'iode, qui serait

probablement un protobromure IBr. Si le brome est en excès, il se forme un liquide brun de composition indéterminée.

Métaux. — Vis-à-vis des métaux, l'iode se comporte d'une façon générale comme le chlore et le brome. Son action est cependant beaucoup moins énergique et l'action directe de l'iode sur un métal est rarement utilisée pour préparer un iodure.

Chaleurs de formation des iodures métalliques à partir de l'iode gazeux, d'après les déterminations de MM. Thomsen et Berthelot[1].

Iodure de potassium.	K + I	+ 85cal,4
— de sodium.	Na + I	+ 74,2
— de calcium.	Ca + I	+ 59,3
— de zinc.	Zn + I	+ 30,0
— de cadmium.	Cd + I	+ 27,9
— de plomb.	Pb + I	+ 26,4
— de thallium.	Tl + I	+ 55,6
— cuivreux.	Cu^2 + I	+ 21,9
— mercureux.	Hg^2 + I	+ 29,2
— mercurique.	Hg + I	+ 22,4
— d'argent (précipité). . .	Ag + I	+ 15,9 puis + 19,7
— d'or.	Au^2 + I	— 0,4
— de palladium (précipité).	Pd + I	+ 14,5
— d'aluminium.	Al^2 + I^3	+ 86,3

Tous les nombres de ce tableau sont rapportés à l'iodure solide.

Si l'on compare ce tableau à celui des chaleurs de formation des chlorures métalliques, et au tableau des chaleurs de formation des bromures, on remarque immédiatement que la chaleur de formation d'un iodure est inférieure à celle d'un bromure, inférieure elle-même à celle d'un chlorure.

Composés oxygénés des métalloïdes. — Oxydation de l'iode. — L'acide nitrique quadrihydraté et un acide plus étendu sont sans action sur l'iode. — L'iode s'y dissout par la chaleur, produit une coloration violette et se dépose par le refroidissement sans former d'acide iodique.

Mais si l'acide est moins hydraté, il oxyde l'iode avec l'aide de la chaleur, et l'acide iodique cristallise par le refroidissement. Si l'acide contient moins de 2 équivalents d'eau, l'oxydation a lieu à froid et Millon a pu préparer ainsi l'acide hypoiodique IO^4.

L'acide chlorique ou mieux le chlorate de potasse dissous, en présence d'une

1. Ce tableau est extrait de l'Annuaire du Bureau des longitudes, où M. Berthelot publie chaque année l'ensemble des données thermiques nécessaires à la discussion des réactions. Le tableau des chaleurs de formation des iodures métalliques que contient l'Annuaire est plus complet que celui que nous donnons ici. Il renferme, indépendamment des données ci-dessus, les chaleurs de formation à partir de l'iode solide, l'iodure étant solide, et les données relatives au cas où l'iodure est dissous.

petite quantité d'acide nitrique, transforment l'iode en acide iodique. C'est le mode de préparation de cet acide préconisé par Millon et que nous décrirons en étudiant les composés oxygénés de l'iode. L'iode se dissout dans l'acide sulfurique fumant et forme une combinaison cristallisée ISO^5, en même temps qu'il y a oxydation partielle de l'iode (Schültz-Sellack. Deuts. Chem. Gesellschaft, IV, p. 100, 1871).

Action sur les oxydes métalliques. — Gay-Lussac a étudié l'action de l'iode sur les oxydes métalliques (*Ann. de chimie*, XCI-1814).

L'oxyde de potassium anhydre obtenu par la combustion du potassium dans l'oxygène est décomposé par l'iode; il se dégage de l'oxygène et il se forme de l'iodure de potassium.

En faisant passer de la vapeur d'iode, au rouge, sur du carbonate de potasse, Gay-Lussac a obtenu un dégagement d'acide carbonique et d'oxygène, les deux gaz se trouvant dans le rapport de 2 à 1.

L'oxyde de sodium et le carbonate de soude se comportent vis-à-vis de l'iode comme les composés du potassium.

Cependant la réaction inverse de l'oxygène sur l'iodure de potassium peut être obtenue. A une température plus basse que celle à laquelle l'iode chasse l'oxygène de l'oxyde de potassium (vers 400-450°), l'oxygène est absorbé par l'iodure avec formation d'un iodate basique et d'un iodure de potassium ioduré. Et ce fait explique qu'il soit difficile de rencontrer un iodure de potassium fondu ne renfermant pas d'iodate, ou, si la fusion a été opérée à température élevée, de potasse.

En chauffant la chaux, la baryte et la strontiane dans la vapeur d'iode, Gay-Lussac a constaté que cette dernière était absorbée, sans qu'il se dégageât de l'oxygène. Il se formait probablement des iodates ou hyperiodates. Mais à température élevée, dans les conditions où ces composés oxygénés ne peuvent subsister, c'est la réaction inverse qui se produit.

Si l'on fond des iodures de calcium, de baryum et de strontium dans un courant d'acide carbonique de façon à les déshydrater, puis qu'on fasse arriver dans le ballon de l'oxygène sec, on voit immédiatement les vapeurs d'iode se dégager.

Ce déplacement de la vapeur d'iode par l'oxygène peut être constaté également avec les iodures de magnésium, de zinc, de cadmium.

L'iodure de manganèse sec prend feu dans l'oxygène, dégage de l'iode et laisse du bioxyde de manganèse. Les iodures d'étain, d'antimoine, d'arsenic prennent également feu dans l'oxygène et se transforment en acides stannique, antimonique, arsénieux.

H. Deville et M. Troost ont constaté la combustion vive de l'iodure d'aluminium chauffé à l'air.

Les oxydes de plomb et de bismuth se transforment en iodures, quand on les chauffe dans la vapeur d'iode (Gay-Lussac). Cependant, lorsqu'on chauffe ces iodures dans l'oxygène, à une température élevée, ils laissent dégager de l'iode.

Les iodures de mercure et d'argent peuvent être fondus dans une atmosphère d'oxygène sans subir d'altération, mais la vapeur d'iode déplace l'oxygène des oxydes d'argent et de mercure.

Si l'on compare, comme l'a fait M. Berthelot (*Mécanique chimique*, II, p. 480-484), les chaleurs de formation des iodures et des oxydes métalliques, les phéno-

mènes précédents, si différents suivant la nature du métal, pourront être classés en 3 groupes :

1° *La chaleur de formation de l'iodure est supérieure à celle de l'oxyde.* — Dans ce cas, la vapeur d'iode déplace l'oxygène. Cependant, si dans les circonstances de l'expérience, la formation d'un composé oxygéné de l'iode est possible, la réaction pourra être renversée. C'est le cas des métaux alcalins, de l'argent et du mercure. On a, en effet :

		Oxyde.	Iodure.
Potassium. . .	K	$69^{cal},8$	$85^{cal},4$
Sodium. . . .	Na	50 ,1	74 ,2
Argent	Ag	5 ,5	19 ,7
Mercure. . . .	Hg	15 ,5	22 ,4.

2° *La chaleur de formation de l'oxyde est supérieure à celle du chlorure.* — L'oxygène déplace l'iode en présence des métaux suivants :

		Oxyde.	Iodure.
Calcium. . .	Ca	66,0	59,5
Strontium. .	Sr	65,7	68,0
Magnésium. .	Mg	voisin de 74,9	voisin de 54
Zinc.	Zn	43,2	30,0
Cadmium. .	Cd	voisin de 33,2	27,4
Aluminium..	$Al\frac{2}{3}$	65,5	28,8

3° *La chaleur de formation de l'oxyde est très voisine de celle de l'iodure.*

	Oxyde.	Iodure.
Plomb : Pb	25,6	26,6

Dans ce cas, comme dans celui du bismuth, les deux réactions sont possibles, par suite de la formation intermédiaire d'oxy-iodures.

Si la réaction entre les oxydes et l'iode a lieu en présence de l'eau, les réactions seront tout autres.

Lorsqu'on chauffe, en effet, de l'iode en présence de solutions alcalines ou alcalino-terreuses, il se forme un iodate et un iodure. — La réaction est la même qu'avec le brome et l'iode.

Avec la potasse et la baryte, par exemple, on a

$$6(KO,HO) + 6I = KO,IO^5 + 5KI + 6HO$$
$$6(BaO,HO) + 6I = BaO,IO^5 + 5BaI + 6HO.$$

Action sur l'eau. — Réactions oxydantes. — La vapeur d'eau et la vapeur d'iode sont sans action aux températures élevées. — L'acide iodhydrique, d'ailleurs peu stable sous l'action de la chaleur, est formé, en effet, à partir des éléments avec une absorption de chaleur de — $0^{cal},8$.

La réaction entre corps gazeux,

$$I + HO = HI + O$$

serait accompagnée d'une absorption de chaleur de — $29^{cal},8$.

Tout au contraire, l'oxygène déplace complètement l'iode de l'acide iodhydrique. Il suffit d'approcher un corps incandescent de l'orifice d'un flacon renfermant 4 volumes d'acide iodhydrique gazeux et 1 volume d'oxygène pour obtenir la combustion du mélange avec mise en liberté d'iode.

La solution d'iode dans l'eau paraît cependant se décomposer sous l'action de la lumière avec formation d'acide iodhydrique, dans lequel l'iode se dissout en plus grande quantité que dans l'eau pure. La teneur en iode d'une solution aqueuse augmente en effet avec le temps.

MM. Dossios et Weith (*Zeitschrift für Chemie*, V, p. 379, et *Bulletin de la Société Chimique*, XIII, p. 129) ont étudié les variations de la solubilité de l'iode dans l'eau.

Un excès d'iode ayant été abandonné en présence de l'eau, pendant 24 heures, et le liquide fréquemment agité, on a trouvé pour la solubilité dans

1 litre d'eau à (6°,3)	0g,01519
Après 2 jours (6°,1)	0,01698
Après 8 jours (6°,2)	0,017458

Au bout de 3 mois la solubilité était double de celle qui a été constatée dans ce dernier cas.

On peut constater d'ailleurs qu'il s'est formé de l'acide iodhydrique. Si on enlève en effet l'iode simplement dissous en agitant le liquide avec du sulfure de carbone, la liqueur ne bleuit plus l'amidon ; mais si l'on ajoute quelques gouttes d'acide azotique fumant, la coloration bleue apparaît.

La décomposition de l'eau par l'iode est facile à mettre en évidence, lorsqu'en présence de ces deux corps se trouve une substance susceptible d'oxydation.

L'iode oxyde l'acide sulfureux dissous et forme de l'acide iodhydrique :

$$2\,I + 2H^2O^2 + S^2O^4 = S^2O^6,H^2O^2 + 2HI.$$

Il faut remarquer cependant que cette réaction, pour être complète, doit être effectuée en solutions étendues ; elle est en effet limitée par la réaction inverse de l'acide sulfurique sur l'acide iodhydrique,

$$2HI + S^2O^6,H^2O^2 = 2\,I + 2H^2O^2 + S^2O^4.$$

Gay-Lussac avait remarqué que si l'on oxyde l'acide sulfureux par l'iode en présence de l'eau, on ne peut, par distillation, séparer les deux acides. L'acide iodhydrique se concentre en effet par la chaleur, et, lorsqu'il distille, la réaction inverse se produit, une partie de l'iode est mise en liberté.

Cette réaction est utilisée, d'après les indications de Bunsen, soit au dosage de l'iode libre avec une solution titrée d'acide sulfureux, soit au dosage de l'acide sulfureux à l'aide d'une solution titrée d'iode. Pour que l'oxydation de l'acide sulfureux soit complète, la dissolution de cet acide n'en doit pas renfermer plus de 0,04 pour 100.

Mais l'action exercée par l'iode sur l'acide hyposulfureux est bien différente. Tandis que le chlore et le brome transforment l'acide hyposulfureux ou un hyposulfite en acide sulfurique ou en sulfate, faciles à caractériser par le chlorure de baryum, l'iode transforme l'acide hyposulfureux en tétrathionate dont le sel de

baryte est soluble, et si l'on introduit peu à peu de l'hyposulfite de soude dans une liqueur contenant de l'iode libre, liqueur qui en général sera acide, le sel sera transformé intégralement en tétrathionate et le sel de baryte n'accusera la formation d'aucune trace d'acide sulfurique. La réaction est la suivante :

$$2\,(NaO,S^2O^2) + I = NaO,S^4O^5 + NaI.$$

L'emploi d'une solution titrée d'hyposulfite de soude, bien exempte de sulfite, est appliqué au dosage de l'iode par liqueur titrée.

L'acide arsénieux dissous, libre ou combiné avec une base alcaline, est transformé par l'iode en acide arsénique,

$$AsO^3 + 2\,I + H^2O^2 = AsO^5 + 2HI.$$
$$AsO^3,NaO + 2\,I + NaO,HO = AsO^5,NaO + 2NaI + 2HO.$$

La réaction ne sera complète qu'en liqueur alcaline.

Action de l'iode sur l'hydrogène sulfuré. — On sait que le chlore et le brome décomposent l'hydrogène sulfuré et que, si la réaction se passe entre équivalents égaux, le soufre sera mis en liberté:

$$Cl + HS = HCl + S$$
$$Br + HS = HBr + S$$

et ces réactions, que nous supposons ici produites entre composés gazeux, ont lieu également entre les dissolutions.

L'iode se comporte différemment.

Comparons les chaleurs de formation de ces hydracides, à l'état gazeux à partir des éléments gazeux; on a :

H + Cl	= HCl	+ 22^{cal},0
H + Br gaz.	= HBr	+ 13,5
H + I gaz.	= HI	— 0,8
H + S gaz.	= HS	+ 5.6.

Les chaleurs de formation des acides chlorhydrique et bromhydrique sont supérieures à la chaleur de formation de l'hydrogène sulfuré, mais il n'en est plus de même pour l'acide iodhydrique, et l'iode gazeux ne doit pas décomposer l'acide sulfhydrique; tout au contraire, le soufre doit déplacer l'iode de l'acide iodhydrique gazeux, ou en solution concentrée. Mais si l'hydrogène sulfuré est dissous, l'iode doit déplacer le soufre ; on a en effet, pour les dissolutions étendues,

H + I gaz.	= HI dissous	+ 18^{cal},6
H + S gaz.	= HS dissous	+ 5^{cal},9

Cette dernière réaction est facile à vérifier et elle sera utilisée pour préparer une solution étendue d'acide iodhydrique. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant de l'iode en suspension, le soufre est mis en liberté et le liquide renferme de l'acide iodhydrique. Si l'iode est employé en petite quantité, et qu'on emploie un excès d'hydrogène sulfuré, on pourra transformer complètement l'iode en hydracide, le liquide sera parfaitement incolore, et, après l'avoir débar-

rassé de soufre par filtration, de l'excès d'hydrogène sulfuré par la chaleur, concentré et distillé, on aura une solution étendue d'acide iodhydrique dont la composition sera voisine de

$$HI + 4H^2O^2.$$

Si l'iode est en grand excès, la liqueur restera brune, et, quelle que soit la quantité d'hydrogène sulfuré, elle ne pourra être décolorée. Il se forme un acide iodhydrique ioduré, comme l'a constaté Bineau (*Annales de Chim. et de Phys.* (5), VII, 270), et le liquide présente une composition limite correspondant à 17,8 pour 100 d'acide iodhydrique et 88,4 pour 100 d'iode. La composition de ce liquide est identique à celle que Bineau obtenait en saturant d'iode une solution étendue d'acide iodhydrique et concentrant par la chaleur, soit sensiblement

$$HI + 4I + 4,5H^2O^2.$$

Dès qu'on a dépassé un certain état de concentration de l'acide iodhydrique, l'hydrogène sulfuré ne réagit donc plus sur l'iode. La réaction est en effet limitée par la réaction inverse, et M. Berthelot (*Annales de Chim. et de Phys.* (5), IV, p. 497) a fait, à ce sujet, quelques expériences fort intéressantes en vue de préciser cette limite de réaction, nouvelle preuve à invoquer pour admettre l'existence d'un hydrate supérieur d'acide iodhydrique,

$$HI + 4H^2O^2.$$

Le gaz sulfhydrique ne réagit pas sur l'iode si la liqueur renferme plus de 52 pour 100 d'hydracide ; il est détruit nettement si elle en contient moins de 20 centièmes. Entre ces deux limites il se forme des composés d'iode et de soufre qui viennent compliquer la réaction.

Pour étudier les réactions entre corps gazeux, M. Berthelot a fait les expériences suivantes :

1° En tube scellé, vers 500°, le gaz sulfhydrique sec et l'iode ne réagissent pas. Le tube ne renferme pas d'acide iodhydrique, mais l'introduction d'une petite quantité d'eau détermine immédiatement la réaction.

2° Le gaz iodhydrique ne réagit pas à froid sur le soufre. Après quelques heure de contact à froid, ou au bout de quelques minutes à 100° ou à 500°, la réaction est complète. Si l'on ouvre le tube sur l'eau, on constate immédiatement une diminution de volume de moitié :

$$HI + S^{n+1} = HS + IS^n.$$

L'eau est tout d'abord transparente, puis elle se trouble et blanchit; c'est la réaction inverse qui se produit, il y a de nouveau mise en liberté de soufre et le liquide tient en dissolution de l'acide iodhydrique.

Action sur l'ammoniaque. — Lorsqu'on verse de l'ammoniaque caustique sur de l'iode en poudre, le liquide noircit et laisse déposer une poudre noire, qui lavée et séchée constitue ce qu'on appelle l'*iodure d'azote*. Ce corps, qui détone au moindre choc, est probablement un mélange de composés différents

AzI^3
$Az^2H^3I^3$
AzI^2H
$AzHI^2$.

Il s'est formé simultanément de l'iodhydrate d'ammoniaque. En admettant la formation d'un triiodure, on aurait :

$$4AzH^3 + 6I = 3AzH^4I + AzI^3.$$

Action sur les matières organiques. — Comme le chlore et le brome, l'iode peut se combiner avec les carbures d'hydrogène. Ainsi, avec l'éthylène, la combinaison a lieu sous l'influence de la lumière solaire ou de la chaleur. Il se forme un diiodure d'éthylène $C^4H^4I^2$, solide cristallisé en longues aiguilles blanches.

La potasse dissoute dans l'alcool décompose ce corps et donne un éthylène monoiodé C^4H^3I, qui est un liquide volatil.

L'iode et l'acétylène réagissent lentement à 100° et donnent un iodure $C^4H^2I^2$, solide, cristallisé en longues aiguilles blanches.

On a vu que le chlore pouvait se substituer directement à l'hydrogène du protocarbure d'hydrogène ou formène pour former des dérivés de substitution. L'iode, se comportant en cela comme le brome, ne donne des produits de substitution que par voie indirecte. C'est ainsi que le formène monoiodé C^2H^3I s'obtient en introduisant peu à peu de l'iode dans de l'esprit de bois tenant en suspension du phosphore amorphe.

Le formène triodé ou iodoforme C^2HI^3 prend naissance lorsque l'iode réagit sur l'alcool ordinaire en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin.

En général les dérivés iodés s'obtiennent moins facilement que les dérivés chlorés et même que les dérivés bromés. L'emploi d'un mélange d'acide iodique et d'acide iodhydrique qui, en présence de la substance, met de l'iode en liberté, permet d'obtenir des dérivés iodés que l'on ne peut obtenir par toute autre méthode :

$$IO^5 + 5HI = 5HO + 6I.$$

On ajoute à la substance un mélange en proportions convenables d'iodate et d'iodure de potassium et on additionne d'acide chlorhydrique.

L'iode colore la peau en jaune ; mais cette coloration ne tarde pas à disparaître ; cependant si l'action était prolongée, la peau serait corrodée. Il colore le papier, le linge, le bois, en rend les fibres cassantes par une action prolongée.

L'iode ne jouit pas de propriétés décolorantes aussi accentuées que le chlore. Il ne décolore pas à froid l'indigo, à moins que l'action ne soit prolongée ; à chaud la décoloration est rapide. L'iode agit de la même manière sur la teinture de tournesol.

Iodure d'amidon. — L'iode libre colore en bleu l'amidon. Cette réaction sera étudiée ultérieurement comme un des moyens les plus sensibles que l'on puisse employer pour déceler la présence de l'iode. D'après Stromeyer, la coloration bleue

que prend l'amidon permettrait de déceler dans un liquide la présence de $\frac{1}{450\,000}$ d'iode libre.

La liqueur bleue, ainsi obtenue, se décolore par la chaleur et la coloration reparaît par refroidissement. On peut successivement faire apparaître et disparaître la coloration en refroidissant ou chauffant le liquide ; cependant la teinte bleue s'affaiblit et finit par disparaître, soit qu'il y ait volatilisation de l'iode, soit qu'il se soit formé de l'acide iodhydrique.

On admet que l'iode libre forme avec l'amidon un composé auquel on a donné le nom d'iodure d'amidon. Si l'on ajoute en effet à la liqueur bleue quelques gouttes d'une solution de sulfate de soude, il se dépose des flocons bleus ; ces flocons se déposent également lorsqu'on étend le liquide bleu d'une grande quantité d'eau.

Suivant M. Bondonneau (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 452-1877), l'iodure d'amidon serait un composé défini d'amidon et d'iode se formant toujours avec la même composition correspondant à la formule

$$(C^{12}H^{10}O^{10})^5I.$$

Pour obtenir ce composé à l'état de pureté, il faut traiter par une solution d'iode, jusqu'à ce que ce réactif soit en léger excès, une solution d'amidon soluble, obtenue par l'action de la soude caustique sur la fécule délayée dans 20 fois son poids d'eau et rendue franchement acide.

Le précipité est lavé à froid avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, filtré et séché à l'air libre. L'iodure d'amidon se présente sous la forme de cristaux durs, difficiles à broyer, d'une couleur violet noir avec reflets cuivrés ; l'eau le gonfle, et le liquide devient bleu lorsque la matière est en suspension.

Chauffé à 100° en tube scellé, avec de l'eau, l'iodure se décompose peu à peu, la presque totalité se transformant en glucose et acide iodhydrique.

L'iode ne peut être enlevé du composé qu'il forme avec l'amidon, par les solutions d'iodure de potassium, benzine, sulfure de carbone, sauf cependant par l'alcool.

RÉACTIFS DE L'IODE.

L'iode libre, solide ou en vapeur, sera suffisamment caractérisé par l'ensemble de ses propriétés physiques sans qu'il soit nécessaire d'insister ici sur ses caractères analytiques. Il ne peut y avoir de difficulté à reconnaître l'iode que si ce dernier est en petite quantité dans une dissolution.

Le réactif le plus sensible de l'iode libre est l'empois d'amidon, qu'il colore en bleu ; pour que cette coloration se produise, il faut que l'iode soit libre et il faut opérer à froid. L'empois d'amidon doit être liquide et ne tenir en suspension aucun grumeau.

Mais, le plus souvent, on a à rechercher de l'iode combiné soit avec un métal, c'est-à-dire à l'état d'iodure, soit à l'état d'acide iodique ou d'iodate.

Dans le premier cas, à la dissolution dans laquelle on soupçonne la présence d'un iodure, on ajoute de l'empois d'amidon ; aucun changement ne se produit, mais si on additionne le liquide d'une petite quantité d'eau de chlore, ou si, plus simple-

ment, on expose quelques instants ce liquide aux vapeurs qui tombent du goulot d'un flacon d'eau de chlore, la coloration bleue caractéristique se produit. L'iode a été déplacé par le chlore.

$$Cl + KI = KCl + I.$$

On peut à, l'eau de chlore, substituer l'eau bromée. Il est de toute importance de ne pas mettre de chlore en excès, car ce dernier, en présence de l'eau, agit comme un oxydant vis-à-vis de l'iode qu'il fait passser à l'état d'acide iodique, et la coloration bleue disparaît; il importe donc de ne faire agir le chlore qu'avec précaution

$$Cl + I + 6HO = IO^6H + 5HCl.$$

Un grand nombre de réactifs réducteurs peuvent être employés pour mettre de nouveau l'iode en liberté, les dissolutions d'acide sulfureux, d'hydrogène sulfuré, de protochlorure d'étain, d'acide phosphoreux, d'acide arsénieux. Prenons, par exemple, l'acide sulfureux :

$$2IO^6H + 5S^2O^4 + 4H^2O^2 = 5(S^2O^6,H^2O^2) + 2I.$$

Mais un excès du réactif ferait de nouveau disparaître la coloration; car, il ne faut pas l'oublier, l'iode agit, en présence de l'eau, sur une substance susceptible d'oxydation, comme le chlore et le brome. On aurait, en faisant intervenir un excès d'acide sulfureux,

$$2I + S^2O^4 + 2H^2O^2 = S^2O^6,H^2O^2 + 2HI.$$

On peut opérer différemment, quoique d'une façon moins commode, pour déceler la présence de l'iode dans une liqueur. Le liquide est additionné d'acide nitrique et on l'abandonne pendant quelques heures dans un flacon fermé en suspendant à quelque distance de la surface du liquide un papier amidonné humide. L'iodure est décomposé par l'acide nitrique et les vapeurs d'iode colorent en bleu le papier amidonné

$$KI + 2(AzO^5,HO) = KO,AzO^5 + AzO^4 + H^2O^2 + I.$$

Au lieu d'utiliser la coloration bleue que l'iode libre communique à l'amidon, on peut, après avoir mis l'iode en liberté, par le chlore, le séparer du liquide à l'aide d'un de ses dissolvants. L'iode libre se dissout dans le chloroforme en lui communiquant une coloration pourpre; en additionnant le liquide de chloroforme et en agitant, ce liquide tombe, par le repos, au fond du vase, entraînant l'iode libre. Mais ce réactif est moins sensible que l'empois d'amidon.

Le sulfure de carbone, agité de même avec un liquide renfermant de l'iode libre, le dissout et prend une coloration pourpre. Cette réaction est plus sensible que la précédente.

Si l'iode était contenu dans la dissolution à l'état d'acide iodique libre ou combiné avec une base, on réduirait préalablement le composé oxygéné par les réactifs réducteurs indiqués déjà précédemment, acide sulfureux, hydrogène sulfuré, etc. ; si l'on opère en présence de l'empois d'amidon, et si l'on a soin pour les raisons indiquées ci-dessus de ne faire agir le réducteur qu'avec ménagement, la coloration bleue se manifestera.

Pour préparer l'empois d'amidon il convient d'opérer ainsi : on délaye l'amidon

dans un peu d'eau froide et, en agitant constamment, on ajoute peu à peu environ 100 fois son poids d'eau bouillante. On laisse reposer et on décante le liquide clair. La filtration aurait l'avantage d'éliminer des particules solides, mal gonflées, qui restent en suspension dans le liquide, et qui, absorbant plus d'iode que la partie liquide, diminueraient la sensibilité du réactif. Mais la filtration d'un liquide tel que l'empois d'amidon est fort lente. Cette dissolution s'altère assez rapidement; elle ne donne plus alors avec l'iode la coloration bleue, mais une coloration brune.

On peut cependant préparer d'avance une certaine quantité de réactif et le rendre inaltérable. Mohr (*Traité d'analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées*. 2e édition française, page 270) recommande, après avoir préparé un empois liquide et filtré, de saturer ce liquide avec du sel marin, et de mettre encore des cristaux de sel dans le vase où on le conserve. Pour filtrer plus rapidement l'empois, Mohr recommande de profiter des froids de l'hiver et de faire congeler le liquide. Lorsque le liquide est ensuite dégelé, les flocons se séparent facilement, on peut aisément décanter et s'il est nécessaire de filtrer, la filtration marche rapidement.

L'empois d'amidon peut d'ailleurs être obtenu à froid, en broyant l'amidon dans un mortier avec du chlorure de zinc en solution concentrée. En délayant avec de l'eau la masse gommeuse et épaisse ainsi obtenue, on a un liquide trouble mais homogène et qui peut servir à la recherche de l'iode. Flückiger obtient le même effet en agitant l'amidon dans un flacon avec une solution concentrée de chlorure de calcium ; en étendant d'eau, on a une liqueur qui s'éclaircit par le repos et peut d'ailleurs se filtrer facilement.

L'emploi d'un papier ioduré et amidonné est parfois avantageux. Si un liquide contient de l'iode libre, il suffit de toucher ce papier avec une baguette que l'on a plongée dans le liquide soumis à l'essai, pour voir apparaître au point touché la coloration bleue. On prépare ce papier réactif avec du papier écolier collé à l'amidon, imprégné d'une dissolution étendue d'iodure de potassium et qu'on laisse sécher à l'abri des vapeurs du laboratoire.

ÉTAT NATUREL.

L'iode ne se rencontre pas à l'état de liberté; il est toujours combiné à un métal, à l'état d'iodure, plus rarement à l'état d'iodate.

L'iode combiné à l'argent est associé au chlorure de ce métal dans les minerais du Mexique. Cependant M. Domeyko a trouvé dans une mine du Chili de l'iodure d'argent exempt de chlorure et de bromure. C'est là un fait exceptionnel, car généralement les trois métalloïdes, chlore, brome, iode, se rencontrent simultanément.

L'eau de mer renferme, à côté des chlorures et bromures alcalins, des iodures de potassium, de sodium ou de magnésium; mais la proportion de ces derniers est fort minime. Les plantes marines absorbent ces iodures, et lorsque nous voudrons extraire l'iode industriellement, c'est à l'incinération des fucus, au traitement méthodique des cendres que nous aurons recours.

Les éponges, les mollusques et d'une façon générale tous les animaux marins renferment de l'iode, les raies, les morues particulièrement. L'huile de foie de mo-

rue en renferme de petites quantités, assez pour que les propriétés curatives de ce médicament aient pu être attribuées à la présence de l'iode.

La plupart des sources salées renferment également des iodures solubles.

L'azotate de soude brut du Chili et du Pérou contient de l'iode à l'état d'iodure et d'iodate ; suivant M. Antony Guyard, l'iode serait généralement à l'état d'iodate de potasse ou de periodate de soude. Jacquelain, en 1855, signalait dans l'azotate de soude brut la présence de 1,75 pour 100 d'iode.

Les phosphates naturels, ceux du Lot et du Tarn-et-Garonne notamment, renferment des traces d'iode dont la présence est manifestée par les vapeurs qui, se dégageant quand on traite ces matières pulvérisées par l'acide sulfurique concentré, impressionnent le papier amidonné.

PRÉPARATION DE L'IODE.

Avant d'aborder l'extraction industrielle de l'iode, examinons tout d'abord le cas le plus simple, celui où l'iode entre dans une combinaison bien définie et que nous supposerons à l'état de pureté.

Prenons tout d'abord le cas d'un iodure, l'iodure de potassium, par exemple :

1° L'iode peut être retiré complètement de cette combinaison par une réaction identique à celle que Berthollet avait proposée pour préparer le chlore. L'iodure est traité par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique :

$$2KI + 2MnO^2 + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2KO,S^2O^6 + 2MnO,S^2O^6 + 2H^2O^2.$$

2° L'acide nitrique concentré décompose l'iodure, avec formation d'un azotate, dégagement d'acide hypoazotique et mise en liberté d'iode :

$$KI + 2(AzO^5,HO) = KO,AzO^5 + AzO^4 + H^2O^2 + I.$$

3° L'acide sulfurique concentré dégage de l'iodure de l'acide iodhydrique, mais par suite d'une réaction secondaire de l'hydracide sur l'acide sulfurique, la majeure partie de l'iode est mise en liberté. On aurait, en séparant les deux réactions :

$$2KI + S^2O^6,H^2O^2 = 2KO,S^2O^6 + 2HI$$

et

$$2HI + S^2O^6,H^2O^2 = S^2O^4 + 2H^2O^2 + 2I,$$

ou, en superposant les deux réactions :

$$2KI + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2KO,S^2O^6 + S^2O^4 + 2H^2O^2 + 2I.$$

Si l'on opère dans une cornue de verre dont le col s'engage dans le col d'un ballon refroidi, l'iode se condensera donc dans le récipient en même temps qu'une solution d'acide iodhydrique, qu'il sera nécessaire de traiter de nouveau pour en extraire la totalité de l'iode.

4° Le chlore déplace l'iode, lorsqu'on fait agir ce gaz sur une dissolution d'un iodure alcalin :

$$Cl + KI = KCl + I.$$

5° Dans le cas où l'iode serait à l'état d'iodate, ou plutôt dans le cas le plus fré-

quent où l'on aurait affaire à un mélange d'iodure et d'iodate, ce dernier sera réduit par l'acide sulfureux et l'iodure décomposé par le chlore :

$$2(IO^5,HO) + 5S^2O^4 + 4H^2O^2 = 5(S^2O^6,H^2O^2) + 2\,I.$$

EXTRACTION DE L'IODE DES EAUX MÈRES DES CENDRES DE VARECHS.

Les cendres de varechs, désignées improprement sous le nom de *soudes de varechs*, sont utilisées pour l'extraction des sels de potasse et de soude : dans les eaux mères se concentrent les iodures et bromures alcalins.

La proportion d'iode et de brome est très variable dans les cendres suivant les espèces de fucus et le mode d'incinération. Sur les côtes de Normandie et de Bretagne, d'Écosse et d'Irlande, on récolte abondamment des plantes marines qui peuvent être utilisées pour l'extraction de l'iode. L'espèce de fucus qui paraît la plus riche en iode est le *fucus digitatus*. Pour cinq espèces de fucus recueillies au sud du port de Fécamp, F. Marchand a obtenu par incinération, pour 100 parties de cendres :

	Iode.
Fucus siliquosus	0,66
» vesiculosus	0,72
» serratus	0,83
» saccharinus	2,73
» digitatus	5,35 (?)

Les éléments principaux qui entrent dans la composition de ces cendres subissent également, en passant d'une espèce à l'autre, des variations très notables.

La teneur en potasse varierait, suivant Marchand, de 15,15 (fucus siliquosus) à 6,07 (fucus vesiculosus), et celle de la soude de 37,99 (fucus serratus) à 15,23 (fucus siliquosus). On trouve également de la chaux, de la magnésie, les acides phosphorique, sulfurique, carbonique et silicique, enfin du chlore en proportion notable et du brome en proportion très variable, mais toujours inférieure à celle que nous avons signalée plus haut pour l'iode.

Si la teneur en iode déterminée par un même expérimentateur sur différents fucus, varie d'une espèce à l'autre, nous trouverons, pour une même espèce, des nombres fort différents, déterminés par divers expérimentateurs. Tandis que les cendres du *fucus saccharinus*, par exemple, contiennent, d'après Marchand, 2,73 pour 100 d'iode, Witting n'en trouve que 0,73 pour 100.

Les causes de ces variations de composition sont de plusieurs ordres. Si en effet, suivant la nature du fucus, c'est-à-dire suivant le terrain dans lequel la plante vit d'ordinaire, et les circonstances dans lesquelles elle se développe, nous concevons qu'elle ait des compositions différentes, il est facile de s'assurer, sur une même espèce que, suivant la saison, la composition de la plante subit également des variations notables. Comme le fait remarquer M. Thiercelin, dans une note *Sur la préparation des cendres destinées à l'extraction de l'iode des plantes marines appelées varechs* (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 559), on n'obtient, quoi qu'on fasse, pendant l'été, que le tiers du rendement obtenu en hiver.

De plus, suivant l'état dans lequel le varech a été pris au moment de l'incinération, s'il est sec ou mouillé d'eau de mer, s'il a été préalablement lavé ou non, suivant le mode d'incinération, la température à laquelle la cendre a été portée, nous devons trouver des différences notables dans la teneur des éléments les plus importants. Il est donc impossible de donner une idée, même assez approchée, de la composition des cendres de varechs, à moins d'opérer sur des masses énormes et de s'en tenir à une moyenne.

Traitement des eaux mères. — Les eaux mères des traitements des cendres de varechs renferment l'iode à l'état d'iodure que l'on peut extraire par deux méthodes principales.

La première, due à Wollaston, est basée sur ce que l'iode peut être mis en liberté, comme le chlore, par l'action d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Il repose sur la réaction suivante :

$$2KI + 2MnO^2 + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2MnO,S^2O^6 + 2KO,S^2O^6 + 2H^2O^2 + 2\ I.$$

C'est la méthode suivie dans les usines anglaises.

Courtois distillait simplement les eaux mères avec de l'acide sulfurique. Il se dégageait tout d'abord, à froid, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique et de l'acide hypoazotique, puis, en élevant la température, du brome et de l'acide bromhydrique, de l'iode et de l'acide iodhydrique. C'est Wollaston qui, pour éviter les pertes de l'acide iodhydrique, ajouta le bioxyde de manganèse, après le traitement à froid par l'acide sulfurique.

Le second procédé repose sur le déplacement de l'iode des iodures par le chlore

$$KI + Cl = KCl + I.$$

C'est ce procédé que l'on emploie principalement dans les usines françaises.

Traitement par l'acide sulfurique. — Quel que soit le mode de traitement, les eaux mères renferment des sulfures, sulfites et hyposulfites alcalins, dont il faut préalablement se débarrasser. On les transforme en sulfates en ajoutant de l'acide sulfurique. Il se dégage d'abord de l'hydrogène sulfuré, puis de l'acide sulfureux, et il se précipite du soufre. Lorsque la réaction est terminée, on porte à l'ébullition pour chasser les composés du soufre volatils et on laisse reposer. Le liquide limpide est traité pour iode par l'un ou l'autre des deux procédés indiqués ci-dessus.

Afin d'oxyder les sulfures et les hyposulfites, Barruel avait proposé et ce procédé a été appliqué par MM. Cournerie, de mélanger aux eaux mères concentrées, saturées par l'acide sulfurique, 10 pour 100 de bioxyde de manganèse, d'évaporer à sec et de calciner au rouge brun. On redissolvait dans l'eau, et, après concentration à 38°, on décantait.

Méthode anglaise. — Le liquide clair est introduit dans un appareil de sublimation avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, et l'on chauffe à 60° environ.

Les appareils anglais se composent d'une cornue en plomb (fig. 149) communiquant avec des récipients en poterie placés bout à bout, et dans lesquels l'iode se

sublime sous forme de paillettes cristallines. Ces appareils varient d'une usine à l'autre; la figure 150 représente une chaudière en fonte, surmontée d'un couvercle en plomb, et des récipients en poterie, employés à l'usine Paterson de Glasgow.

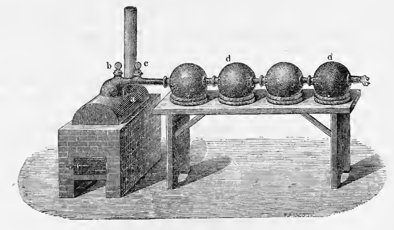


Fig. 149.

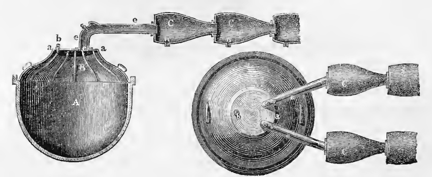


Fig 150.

Méthode française. — Les appareils français se composent de touries dans lesquelles on met les eaux mères traitées, comme dans l'autre procédé, par l'acide sulfurique, et portant une tubulure par laquelle arrive le chlore fourni par un appareil générateur, et une autre servant au départ du chlore en excès.

L'action du chlore doit être prolongée pendant plusieurs jours, afin de séparer tout l'iode contenu dans les eaux mères. Ce corps se dépose sous forme d'une boue noire qui se précipite peu à peu au fond de la tourie, d'où on la retire de temps en temps à l'aide de palettes en bois.

Pour avoir le plus d'iode possible, il faut qu'il y ait assez de chlore, et d'un autre côté il faut éviter d'en employer trop, car il se formerait un chlorure d'iode volatil qui serait perdu. On peut d'ailleurs essayer les liqueurs; pour cela on y ajoute d'abord quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium; s'il y a excès de chlore, il se forme immédiatement un précipité d'iode, sinon la liqueur reste claire.

Si l'on suppose, au contraire, que le chlore n'a pas été employé en quantité suffisante, on ajoute dans les eaux mères, quelques gouttes d'acide nitrique fumant qui, dans ce cas, déterminent un précipité d'iode, également noir.

Lorsque, par l'action du chlore, tout l'iode a été séparé, on place le précipité dans des entonnoirs en grès où on le lave à l'eau pure pour le débarrasser des chlorures dont il est imprégné; on laisse égoutter, on presse pour débarrasser l'iode, autant que possible, de l'eau qu'il renferme, puis on le soumet à la sublimation dans des cornues en grès, plongées jusqu'au col dans un bain de sable (fig. 151).

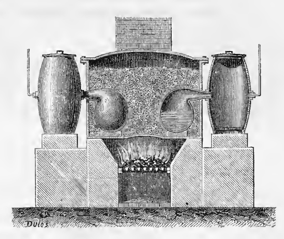


Fig. 151.

Autres méthodes. — Citons encore pour mémoire les méthodes suivantes, proposées mais non mises en pratique.

R. Wagner a proposé de décomposer les iodures des eaux mères, en les faisant bouillir avec du sesquichlorure de fer

$$IK + Fe^2Cl^3 = KCl + 2FeCl + I$$

et de séparer l'iode par le sulfure de carbone.

Paraf et Wanklyn ont proposé d'extraire l'iode directement des varechs, simplement desséchés, en les soumettant à l'action de 3 parties de soude caustique et 1 partie de potasse caustique, sur des plaques de plomb chauffées en dessus. Il se produit un mélange d'oxalates et d'acétates alcalins avec les iodures et les bromures correspondants. Après la séparation des acétates, l'acide oxalique est séparé à l'état d'oxalate de chaux, et la dissolution peut alors être utilisée pour l'extraction de l'iode et du brome.

EXTRACTION DE L'IODE DES PHOSPHATES NATURELS.

Certaines variétés de phosphates naturels, ceux du Lot et du Tarn-et-Garonne, renferment des traces d'iode, dont on manifeste la présence en traitant le minerai

pulvérisé par l'acide sulfurique concentré, et recouvrant le vase d'un papier amidonné.

De l'iode se dégagera donc dans la préparation des superphosphates ; on a tenté de le recueillir. M. Thiercelin, en 1875, a breveté un procédé d'extraction de l'iode des phosphates naturels, et M. Thibault, en 1874, a décrit un dispositif peu différent du précédent.

(Thibault, *Comptes rendus*, LXXIX, p. 384, et *Bulletin de la Soc. Chim.*, XXII, 419. Thiercelin, brevet 98,974, du 30 juillet 1873. *Bulletin de la Soc. Chim.* XXII, 435).

Ces deux procédés consistent essentiellement à fabriquer les superphosphates en vases clos et à extraire l'iode par aspiration. On le recueille soit à l'état solide dans une chambre de cristallisation, soit dans une lessive alcaline. M. Thiercelin a pu extraire ainsi 100, 150 et jusqu'à 250 grammes d'iode par tonne de phosphates traités. Le rendement est encore imparfait cependant, puisque les phosphates du Lot devraient donner en moyenne 500 grammes par tonne.

Pour évaluer la richesse en iode des phosphates naturels, M. Thiercelin opère de la façon suivante :

Dans une cornue de 1/2 litre environ, on introduit parties égales de phosphate pulvérisé, d'acide sulfurique et d'eau. L'appareil se remplit de vapeurs violettes qui sont entraînées par la vapeur d'eau et l'acide carbonique dans une solution alcaline. On porte à l'ébullition de façon à dégager les dernières traces d'iode et on dose l'iode dans la solution alcaline.

EXTRACTION DE L'IODE DES NITRATES DE SOUDE

Lambert, en 1843, avait signalé la présence de l'iode dans les azotates de soude bruts de Chili. Comme ces sels sont fort abondants au Chili et au Pérou et l'objet d'une grande exploitation, il y aurait là une source d'iode importante, si la proportion d'iode qu'ils renferment était assez forte pour que l'exploitation en fût profitable.

On n'a que des données fort incertaines sur la teneur en iode des salpêtres bruts et sur l'état dans lequel l'iode s'y rencontre. Jacquelain, en 1855, avait indiqué la teneur de 1,75 pour 100 d'iode et admettait que l'iode était à l'état d'iodure et d'iodate. Il avait proposé le mode de traitement suivant : l'iode de l'iodate est éliminé par l'acide sulfureux, et celui de l'iodure par le chlore, après un essai préalable qui a servi à fixer les proportions de leurs sels. Dans un volume déterminé d'eau mère ou une dissolution d'azotate de soude brut, on verse une dissolution titrée d'acide sulfureux jusqu'à ce que l'iode se dépose nettement; on filtre et si la précipitation est complète, la liqueur, légèrement colorée, doit se décolorer immédiatement par l'addition d'une goutte d'acide sulfureux. On répète la même opération avec une solution titrée de chlore et l'on connaît ainsi ce qu'il faut ajouter de chlore et d'acide sulfureux à un volume déterminé d'eau mère pour précipiter l'iode.

Le nitrate de soude n'est livré au commerce qu'après une première cristallisation ;

c'est dans les eaux mères que l'iode se concentre et le nitre du commerce n'en renferme qu'exceptionnellement.

Si l'on fait cristalliser les azotates de soude du commerce, on trouvera encore de l'iode dans les eaux mères. De 45 kilogrammes d'eaux mères, Grüneberg a retiré 550 grammes d'iode et 15 grammes de brome. Si l'on rapporte ce poids au poids total du salpêtre étudié, on trouve seulement $\frac{1}{100\,000}$ d'iode et $\frac{5}{1\,000\,000}$ de brome.

Tandis, que suivant Jacquelain, l'iode est contenu dans les nitres à l'état d'iodure et d'iodate, il y serait contenu, suivant Grüneberg, à l'état d'iodure double de sodium et de magnésie.

M. Thiercelin (*Bull. de la Soc. chim.*, XI, p. 186, 1869) a proposé l'emploi du bioxyde d'azote pour extraire l'iode des eaux mères des nitrates de soude du Pérou. Le bioxyde d'azote peut être obtenu par la déflagration d'un mélange de nitre et de charbon; mélangé à un excès d'air, ce gaz se transforme en composés plus oxygénés de l'azote qui, réagissant sur l'iodure, mettent l'iode en liberté.

PURIFICATION DE L'IODE.

L'iode que l'on trouve dans le commerce peut contenir du chlore et du brome.

Pour obtenir de l'iode pur qu'il destinait à la détermination de l'équivalent, M. Stas a employé deux procédés : l'un consiste dans la précipitation, par l'eau, de l'iode dissous dans l'iodure de potassium; l'autre dans la décomposition par la chaleur de l'iodure d'azote. (*Nouvelles Recherches sur les lois des proportions chimiques. — Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, t. XXXV, p. 136, 1875.)

1° *Iode préparé à l'aide de la précipitation par l'eau d'une solution d'iode dans la dissolution saturée d'iodure de potassium.* — On sature d'iode une solution d'iodure de potassium (1 partie d'iodure de potassium pour 1 partie d'eau et 4 parties d'iode environ). A la liqueur brune ainsi obtenue, on ajoute assez d'eau pour obtenir un précipité permanent; on laisse reposer et l'on décante la liqueur limpide surnageante. Afin de ne pas précipiter complètement l'iode, on détermine sur une portion de cette liqueur la quantité d'eau qu'il faut y ajouter pour précipiter l'iode qu'elle contient, et l'on n'ajoute à la totalité du liquide que les trois quarts de cette quantité, en agitant constamment.

L'iode précipité est lavé par décantation jusqu'à ce que toute trace d'iodure de potassium ne puisse être constatée dans les eaux de lavage. On le délaye dans l'eau et on le distille dans la vapeur d'eau pure, dans une grande cornue tubulée. Puis on l'abandonne sous une cloche contenant de l'azotate de chaux desséché.

Pour terminer la dessiccation et enlever toute trace d'acide iodhydrique, M. Stas distillait en dernier lieu l'iode ainsi obtenu, mélangé de 5 pour 100 de son poids de baryte finement pulvérisée.

2° *Décomposition de l'iodure d'azote.* — On ajoute à l'iode pulvérisé finement de l'ammoniaque concentrée, en agitant continuellement, jusqu'à ce que le liquide,

d'abord brun très foncé, soit devenu à peu près incolore. L'iodure d'azote est jeté dans un entonnoir effilé, et lavé avec une solution concentrée et froide d'ammoniaque. Les liquides de lavage sont parfaitement incolores quand on se sert d'ammoniaque concentrée. Enfin le précipité est lavé à l'eau froide.

L'iodure d'azote humide est délayé dans dix fois environ son poids d'eau dans un grand ballon. On chauffe ce ballon au bain d'eau vers 50°-60°; à ces températures l'iodure d'azote commence à se décomposer rapidement; à 70° la décomposition serait tumultueuse; à 80° la masse se boursoufle. Aucune explosion n'est à craindre lorsqu'on opère à 60°. Lorsque la décomposition paraît terminée, on élève la température à 100° pour achever la décomposition des dernières traces d'iodure.

L'iode, abondamment lavé, est distillé dans la vapeur d'eau et desséché comme il a été indiqué précédemment, pour l'iode obtenu par le premier procédé.

Les deux procédés de purification que nous venons de décrire sont longs et délicats; mais on peut être certain, en suivant de point en point les indications de M. Stas, d'obtenir un produit d'une pureté absolue.

Millon avait employé une méthode plus expéditive, mais moins sûre.

Il traitait une dissolution d'iodure de potassium par un excès de chlore de manière à redissoudre l'iode qui s'était tout d'abord précipité; il ajoutait ensuite un poids d'iodure de potassium égal à trois fois celui qu'il avait primitivement employé. L'iode, de nouveau précipité, était lavé soigneusement et desséché.

M. de Marignac, dans son travail sur la détermination de l'équivalent de l'iode, transformait ce dernier en acide iodique et en opérait ensuite la réduction.

Mais on peut le plus souvent se contenter, dans les essais de laboratoire, de mélanger intimement de l'iode du commerce avec de l'iodure de potassium, et de sublimer dans une capsule chauffée au bain de sable. L'eau s'échappe tout d'abord; on recueille l'iode sur une lame de verre dont on couvre la capsule.

ACIDE IODHYDRIQUE

HI.

Équivalent et poids moléculaire	128
— en volume	4
Densité par rapport à l'hydrogène	64
— — à l'air	4,42
Poids du litre.	5gr,75

Gaz incolore, d'une odeur piquante rappelant celle des acides bromhydrique et chlorhydrique, saveur fortement acide. Il répand au contact de l'air d'abondantes fumées blanches.

Sa densité, déterminée par Gay-Lussac, est de 4,44; la densité rapportée à l'hydrogène, pour l'équivalent en poids 128 et l'équivalent en volume 4, est $\frac{128}{2} = 64$, ce qui donne pour la densité théorique $64 \times 0,069 = 4,416$.

L'acide iodhydrique peut être facilement liquéfié par compression et refroidissement. Faraday l'a même solidifié à — 55°.

Dissolution. — Comme les acides chlorhydrique et bromhydrique, ce gaz est très soluble dans l'eau; à 10°, 1 litre d'eau dissout environ 425 litres de gaz.

Comme cela a été constaté déjà pour les acides chlorhydrique et bromhydrique, la solubilité dans l'eau de l'acide iodhydrique, à température constante, ne croit pas proportionnellement à la pression. (Roscoé et Dittmar, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 160.)

Nous reviendrons sur ce fait en étudiant les hydrates de l'acide iodhydrique.

La solution d'acide iodhydrique étant très fréquemment employée dans les laboratoires, il y a intérêt à dresser des tables contenant les teneurs en hydracide gazeux correspondant aux densités des diverses dissolutions.

Pour les solutions concentrées, M. Berthelot (*Annales de Chim. et de Phys.*) (5), t. IV, p. 481) a trouvé :

	Hydracide gazeux.	Densité.
$HI + 2,95\ H^2O^2$	70,6 %	»
$HI + 3,00\ H^2O^2$	70,0	2,031 à + 14°
$HI + 3,25\ H^2O^2$	68,5	1,984
$HI + 3,67\ H^2O^2$	65,7	1,912
$HI + 4,35\ H^2O^2$	61,9	1,808
$HI + 8,02\ H^2O^2$	46,9	1,536

Les volumes moléculaires sont représentés par la relation

$$V = 18n + 35,5,$$

n représentant le nombre de H^2O^2 dans lequel l'hydracide est dissous.

Densités des dissolutions vers 15°.

Hydracide °/₀.	Densité.	Hydracide °/₀.	Densité.
57,74. . .	1,708	38,68. . .	1,382
57,26. . .	1,696	33,07. . .	1,309
56,15. . .	1,674	30,20. . .	1,274
53,93. . .	1,630	25,86. . .	1,225
52,43. . .	1,603	22,63. . .	1,191
50,75. . .	1,573	19,97. . .	1,164
48,22. . .	1,528	15,73. . .	1,126
45,71. . .	1,487	12,21. . .	1,095
43,39. . .	1,451	7,09. . .	1,0524
40,45. . .	1,413	2,29. . .	1,017

(Topsoé. — *Deutsche Chem. Gesells.*, t. III, p. 403.)

Wright (*Chemical News*, t. XXIII, p. 253) a déterminé les densités des solutions suivantes :

Hydracide °/₀.	Densité à 15°.
51,9	1,708
47,2	1,551
39,2	1,442
30,3	1,297
18,5	1,175
5,9	1,053

A l'aide de ces nombres, une courbe a été tracée et on a déduit la table suivante :

Hydracide °/₀.	Densité.
0	1,000
5	1,045
10	1,091
15	1,138
20	1,187
25	1,239
30	1,296
35	1,361
40	1,438
45	1,533
50	1,650
52	1,700

Entre les richesses en hydracides et les densités, il n'existe pas de relation

simple; cependant si l'on rapproche les nombres obtenus pour les trois hydracides HCl, HBr, HI, on trouve :

Densités.	Pour 100.		
	HCl	HBr	HI
1,050	1,000	0,64	0,54
1,100	1,000	0,63	0,54
1,150	1,000	0,62	0,53
1,200	1,000	0,60	0,52

HYDRATES.

La dissolution d'acide iodhydrique saturée à basse température renferme 70,6 pour 100 d'hydracide anhydre et présente une composition qui peut être représentée par la formule :

$$HI + 2,95H^2O^2.$$

Mais il n'a pas été possible d'obtenir un hydrate cristallisé correspondant aux hydrates solides d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique :

$$HCl + 2H^2O^2 \quad \text{et} \quad HBr + 2H^2O^2.$$

Cette dissolution fume abondamment au contact de l'air; elle laisse dégager du gaz iodhydrique à la température ordinaire, et surtout lorsqu'on la chauffe. Elle tend vers une composition limite voisine de

$$HI + 5,5H^2O^2.$$

Inversement, une solution étendue peut être concentrée par l'ébullition; la température s'élève de 100 à 128° et le liquide qui passe à la distillation, à cette température constante, sous les pressions ordinaires de l'atmosphère, présente une composition voisine de la précédente et correspondant à 56,2 — 57,2 pour 100 d'acide anhydre. Un acide de composition $HI + 5,5H^2O^2$ contiendrait :

HI.	56,26
$5,5H^2O^2$.	43,74
	100,00

En faisant passer un courant prolongé d'hydrogène sec dans une dissolution iodhydrique saturée à basse température, Bineau (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. VII, p. 266) a obtenu un liquide résidu contenant seulement 57,2 pour 100 d'hydracide.

M. Berthelot a vérifié qu'un courant d'acide carbonique cesse d'enlever à une solution d'acide iodhydrique des quantités sensibles de gaz, lorsque la composition de la liqueur se rapproche de celle qui serait représentée par la formule approximative

$$HI + 4,7H^2O^2.$$

Une limite très voisine ($HBr + 4,2H^2O^2$) a été obtenue, dans des circonstances

analogues, pour l'acide bromhydrique. Nous admettrons également ici l'existence d'un hydrate $HI + 4,5H^2O^2$, relativement stable à la température ordinaire, mais dissociable par élévation de température. Et en effet, le liquide résidu, obtenu à l'ébullition, sous la pression atmosphérique, est moins riche en hydracide que celui que l'on obtient à la température ordinaire. Lorsqu'on le chauffe, une partie du gaz s'échappe, et la composition du liquide recueilli à la distillation doit dépendre de la pression et, par conséquent, de la température d'ébullition.

MM. Roscoé et Dittmar (*Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XIII, p. 160) ont en effet constaté que, pour les solutions iodhydriques qui, sous des pressions variables, passent à la distillation, à température constante, de 15° à 128°, la composition varie seulement de

$$HI + 4,7H^2O^2 \quad à \quad HI + 5,5H^2O^2.$$

La composition du liquide qui bout à la plus basse température, doit se rapprocher de celle de l'hydrate défini stable à la température ordinaire, et c'est en effet ce qui a lieu.

M. Berthelot a déterminé la *chaleur de dilution* d'une solution $HI + nH^2O^2$ étendue à $200 H^2O^2$. Pour les diverses valeurs de n inférieures à 20, ces chaleurs de dilution peuvent se représenter par la relation :

$$Q = \frac{11,74}{n} - 0,50.$$

Pour des valeurs de n supérieures à 20, la formule

$$Q = \frac{19,57}{10n}$$

suffit pour représenter les résultats de l'expérience. Si l'on prend comme abscisses les valeurs de n, et comme ordonnées les valeurs de Q, la courbe figurative sera une hyperbole. Mais si, au lieu de construire la courbe à l'aide des nombres calculés par cette formule, on la construit avec les données directes de l'expérience, on s'aperçoit qu'elle s'écarte de l'hyperbole pour des valeurs de n comprises entre 4 et 5 H^2O^2.

Des considérations d'un ordre tout différent conduisent aux mêmes conclusions. Certaines réactions chimiques effectuées avec l'acide iodhydrique dissous, changent de sens suivant la concentration. Telles sont les réactions exercées par l'acide iodhydrique gazeux ou concentré sur le soufre et la réaction inverse de l'acide sulfhydrique dissous sur l'iode (voir *Actions exercées par l'acide iodhydrique sur les métalloïdes et leurs composés*).

DONNÉES THERMIQUES.

Chaleur de dissolution. Hydrates. — La dissolution de l'acide iodhydrique dans l'eau est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Pour une dissolution très étendue, ce dégagement de chaleur est de $+ 19^{cal},57$ (Berthelot et Louguinine).

Si l'on a déterminé, d'autre part, la chaleur de dilution en prenant, comme point de départ, une dissolution ayant comme composition $HI + nH^2O^2$ que l'on étend à 200 H^2O^2 environ, on obtiendra, en retranchant le nombre de $19^{cal}, 5$, la chaleur de dissolution du gaz dans la quantité d'eau représentée par nH^2O^2.

Pour la formation des hydrates possibles d'acide iodhydrique, on aurait :

$$HI\ gaz. + 3H^2O^2 \ldots\ldots\ldots + 15^{cal},6$$
$$HI\ gaz. + 4,5H^2O^2 \ldots\ldots\ldots + 17\ ,0$$
$$HI\ gaz. + 6,5H^2O^2 \ldots\ldots\ldots + 18\ ,2$$

Chaleur de formation. — La chaleur de formation de l'acide iodhydrique a été déduite par M. Thomsen de la chaleur dégagée lorsqu'on précipite l'iode de l'iodure de potassium par le chlore :

$$H + I\ solide + Aq. = HI\ étendu \ldots\ldots\ldots + 13^{cal},2.$$

Favre et Silbermam avaient obtenu antérieurement, pour la même réaction, $+ 15^{cal},0$.

L'iode transformant l'acide sulfureux dissous en acide sulfurique, M. Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5, XIII, p. 17) a déduit de la chaleur de formation de l'acide sulfurique étendu :

$$H + I\ solide + Aq. = HI\ étendu \ldots\ldots\ldots + 13^{cal},2,$$

c'est-à-dire un nombre identique à celui de M. Thomsen. On déduit de là :

$$H + I\ gaz. + Aq. = HI\ étendu \ldots\ldots\ldots + 18^{cal},6.$$
$$H + I\ solide = HI\ gaz \ldots\ldots\ldots - 6\ ,3.$$
$$H + I\ liquide = HI\ gaz \ldots\ldots\ldots - 4\ ,5.$$
$$H + I\ gaz. = HI\ gaz \ldots\ldots\ldots - 0\ ,8.$$

L'acide iodhydrique gazeux serait donc formé, à partir des éléments gazeux, avec une absorption de chaleur très faible ($-0^{cal},8$). Cependant remarquons que ce nombre a été obtenu par une méthode indirecte, qu'il dépend de plusieurs données qui peuvent être entachées de quelques erreurs et que, par conséquent, s'il est établi que ce nombre est très voisin de 0, sa valeur absolue n'est pas connue avec autant de précision que celle de l'acide chlorhydrique par exemple. L'action de la chaleur et de la lumière, les propriétés réductrices de l'acide iodhydrique ne peuvent cependant permettre de douter que la réaction, qui donne naissance à ce gaz, ne soit *endothermique*.

Les hydrates, au contraire, sont formés, à partir des éléments, avec dégagement de chaleur et l'acide, en solution étendue, se comportera par conséquent, dans les réactions, comme un composé distinct, plus stable que le gaz.

ACTION DE LA CHALEUR, DISSOCIATION.

L'acide iodhydrique est décomposable par la chaleur en ses éléments. Ce fait est facile à mettre en évidence. Il suffit de chauffer un ballon rempli de gaz iodhydrique pour lui voir prendre la teinte violette de la vapeur d'iode et, si l'on ouvre le

ballon sur l'eau, l'acide iodhydrique sera immédiatement dissous, le liquide prendra une teinte rouge violacée tenant à ce que l'iode libre s'est dissous dans le liquide, et il restera un résidu d'hydrogène.

Mais, comme inversement, la vapeur d'iode et l'hydrogène réagissent sous l'action de la chaleur pour former de l'acide iodhydrique, la décomposition de cet hydracide doit demeurer incomplète. Existe-t-il, pour toutes les températures où la combinaison de deux éléments et la décomposition du gaz composé se produisent, une limite commune, correspondant à une tension fixe de l'un des éléments, de l'hydrogène, par exemple ?

La dissociation de l'acide iodhydrique a été mise en évidence par M. Hautefeuille en 1867 (*Comptes rendus*, LXIV, p. 608, et *Bulletin de la Soc. Chim.* (2), I, p. 203) et étudié en détail, plus récemment, par M. G. Lemoine (*Comptes rendus*, LXXX, p. 792-1875 et LXXXV, p. 144-1877).

La dissociation de l'acide iodhydrique, s'effectue à des températures qui se prêtent facilement à des déterminations thermométriques, et la tension de dissociation se déduit du volume d'hydrogène mis en liberté par l'action de la chaleur. Les deux gaz ou vapeur qui, en se combinant, forment le gaz iodhydrique, s'unissent à volumes égaux, sans condensation. C'est donc un des exemples les plus simples que l'on puisse choisir de dissociation d'un système homogène. Malgré cela la question est encore fort complexe, et l'étude en est beaucoup plus délicate que celle des systèmes non homogènes (carbonate de chaux, chlorures ammoniacaux, etc.).

Il résulte des recherches de M. Hautefeuille que l'acide iodhydrique commence à se dissocier vers 180° sous la pression ordinaire ; la proportion du gaz dissocié atteint rapidement 2,6 pour 100 à 440° et 3,4 pour 100 à 700°.

La proportion de gaz dissocié paraît augmenter rapidement avec la pression supportée par l'acide à une température donnée ; aussi la mousse de platine, qui agit d'ordinaire en condensant les gaz, produit-elle le même effet que la pression. Cette influence de la mousse de platine se fait sentir également sur la combinaison des deux éléments.

L'hydrogène et la vapeur d'iode, qui ne se combinent pas sensiblement quand on les fait passer dans un tube chauffé, entrent en combinaison à la même température quand on opère en vase clos, surtout sous pression.

Pour mettre en évidence la réversibilité du phénomène, M. Hautefeuille faisait passer sur de la mousse de platine, maintenue à une température fixe, des volumes rigoureusement égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode; la combinaison des deux gaz a lieu d'une manière partielle. Inversement si, à la même température, nous faisons passer sur de la mousse de platine du gaz iodhydrique, la proportion des éléments qui se séparent est rigoureusement égale à celle des éléments restés libres dans l'acte de la combinaison.

En l'absence de la mousse de platine, il faut, pour arriver à un état d'équilibre indépendant de l'état initial, qu'on opère à plus basse température. Aux températures élevées, l'attaque du verre est manifeste ; elle se produit même avant la température rouge, et il se forme, aux dépens du sulfate de soude que le verre contient habituellement, de l'hydrogène sulfuré. Il est donc à craindre que les équilibres obtenus dans des vases de verre scellés, surtout lorsque le temps de chauffe est prolongé, ne soient la résultante d'actions complexes dont il est bien difficile de tenir compte.

M. G. Lemoine a étudié successivement [1] :

1° Pour un système à équivalents égaux des deux éléments, l'influence de la température et de la pression, tant au point de vue de la valeur de la limite de réaction que de la vitesse avec laquelle cette limite est atteinte ;

2° L'influence de l'excès d'un des éléments ;

3° L'action des corps poreux.

1° Lorsqu'on chauffe, en tubes scellés, *équivalents égaux* d'hydrogène et d'iode la limite de combinaison dépend de la température et de la pression.

Ainsi, sous une même pression de 2 atmosphères, à 350° (vapeur de mercure) et 440° (vapeur de soufre), on a trouvé, pour le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total :

Températures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
350°	0,19
440°	0,25

Si, à une même température, on fait varier la pression, on trouve pour le rapport limite de l'hydrogène libre à l'hydrogène total des nombres différents. Mais les variations sont faibles ; malgré cela, on doit conclure avec M. Lemoine que, *dans les gaz très condensés, la combinaison de l'iode et de l'hydrogène est un peu plus complète que dans les gaz très dilués.* On a observé, en effet, à la température de 440°,

Pression,	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
$4^{atm.},5$	0,24
$2^{atm.},5$	0,25
$0^{atm.},9$	0,26
$0^{atm.},2$	0,29

Les limites de combinaison, qui sont mesurées ici par le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, ne sont atteintes qu'après des temps très variables, suivant les circonstances de température et de pression où l'on maintient le mélange gazeux. Ainsi, tandis que, à 440°, l'équilibre est presque atteint au bout d'une heure, à 260° il faut chauffer pendant près d'un mois pour décomposer 2 pour 100 d'acide iodhydrique à la pression de 2 atmosphères, et, si l'on chauffe pendant le même temps, à la même température, le mélange à équivalents égaux d'iode et d'hydrogène, un tiers seulement de la masse est entré en combinaison.

Le tableau suivant donnera une idée de la lenteur à laquelle, même à 350°, l'équilibre est atteint, soit que l'on prenne comme point de départ le mélange d'hydrogène et de vapeur d'iode sous la pression de *deux* atmosphères, soit l'acide iodhydrique à la même pression [2].

1. Nous ne pouvons que résumer ici les recherches si délicates de M. Lemoine. Dans le premier volume de cette encyclopédie, on trouvera, à l'article *Études sur les équilibres chimiques*, les expériences de M. Lemoine, rapportées par ce savant et étudiées mathématiquement.

2. L'attaque du verre par l'acide iodhydrique, signalée par M. Hautefeuille, et inévitable dans des expériences d'aussi longue durée, nécessitait des corrections. M. Lemoine a dû corriger ses résultats à l'aide de coefficients déterminés pour chacune des circonstances particulières de ses expériences.

Hydrogène et vapeur d'iode.		Acide iodhydrique.	
Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.	Durée de l'expérience en heures.	Rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total.
3	0,88	9	0,03
8	0,69	70	0,20
34	0,48	167	0,21
76	0,29	259	0,186
327	0,185		

A une même température, l'équilibre s'établit d'ailleurs d'autant plus lentement que le système est plus raréfié.

Pour le système à volumes égaux d'hydrogène et d'iode, à 350°, l'équilibre paraît établi,

sous la pression de	4 atm.,	au bout de	76	heures,
»	2 atm.	»	327	»
»	0at,9	»	407	»

sans qu'on pût affirmer cependant, dans ce dernier cas, que la limite fût atteinte.

2° *Influence de l'excès d'un des éléments.* — Un excès d'hydrogène a pour effet de donner à l'acide iodhydrique de la stabilité. Mettons 1 équivalent d'hydrogène en présence de 1, 2, 3 et 4 équivalents d'iode, dans un vase de même capacité, déterminée de telle sorte que, à une même température, 440° par exemple, la pression totale du système soit la même 0at,9 et calculons, à l'aide des données de l'expérience, le rapport qui existe entre l'acide iodhydrique dissocié et l'acide iodhydrique qui se formerait si tout l'iode entrait en combinaison; on aura :

Système initial.	Rapport de HI dissocié à HI possible.	Rapport de HI persistant à HI possible.
H + I	0,26	0,74
2H + I	0,16	0,84
3H + I	0,13 (?)	0,87
4H + I	0,12	0,88

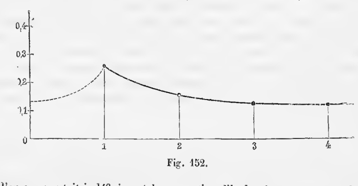


Fig. 152.

Si l'on augmentait indéfiniment la proportion d'hydrogène, on peut se demander si la totalité de l'iode n'entrerait pas en combinaison. Les nombres ci-dessus et la

forme de la courbe ci-contre (*fig.* 152) semblent montrer que le rapport de l'acide iodhydrique dissocié à l'acide iodhydrique possible tend vers une limite 0,12 à 0,10. M. Lemoine en conclut que, en *augmentant indéfiniment la masse de l'un des corps par rapport à l'autre, on ne tendrait probablement pas vers une combinaison totale.*

3° *Influence des corps poreux.* — La présence d'un corps poreux, comme l'avait fait remarquer M. Hautefeuille, facilite singulièrement la réaction. La limite soit de décomposition de l'hydracide, soit de combinaison des deux éléments, est plus rapidement atteinte en présence de la mousse de platine que sous l'action de la chaleur seule, mais elle est la même dans les deux cas.

Ainsi, à 350°, en présence de la mousse de platine, M. Hautefeuille a trouvé, pour rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, le nombre 0,19 ; sous l'action de la chaleur seule et sous la pression de 2 atmosphères, M. Lemoine a obtenu 0,186 pour ce même rapport limite.

Si l'on se reporte à ce qui a été dit ci-dessus de l'influence d'une augmentation de pression qui accroît la vitesse de réaction, on restera convaincu, ce que d'ailleurs les expériences de M. Hautefeuille avaient établi déjà, que les corps poreux n'agissent qu'en condensant les gaz dans leurs pores ; ils ne jouent, tout au moins dans le cas actuel, qu'un rôle purement physique.

Action de la lumière. — Tandis que la combinaison du chlore et de l'hydrogène se produit avec une violence extrême à la lumière solaire directe, lentement à la lumière diffuse que la combinaison du brome et de l'hydrogène n'a lieu que si l'on concentre la lumière solaire par une lentille, la lumière est incapable de provoquer la combinaison de l'iode et de l'hydrogène. L'acide iodhydrique gazeux sec se conserve sans aucune altération dans l'obscurité absolue, pourvu qu'il soit bien pur et sans mélange d'air. Mais si la lumière intervient, l'acide iodhydrique gazeux se décompose lentement en ses éléments, et cette décomposition, comme l'a constaté M. G. Lemoine, deviendra complète avec le temps, car elle ne peut être limitée, comme dans le cas où la décomposition a lieu sous l'action de la chaleur, par la réaction inverse.

« En un mois d'insolation, j'ai pu, dit M. Georges Lemoine (Études sur les équilibres chimiques, Encyclopédie, I, et *Comptes rendus*, LXXXV, p. 144), à la température ordinaire, décomposer 80 pour 100 d'acide iodhydrique, tandis que, à 265°, en chauffant jour et nuit pendant un mois, on met à peine 2 pour 100 d'hydrogène en liberté, et, à 440°, en quelques heures 20 pour 100 seulement, tout en restant encore très loin de l'état d'équilibre. »

L'acide iodhydrique étant en effet formé, à partir des éléments gazeux, avec une absorption de chaleur de $-0^{cal},8$, la décomposition de ce gaz est accompagnée d'un dégagement de chaleur et la décomposition provoquée par la lumière doit continuer jusqu'à ce qu'elle soit totale. C'est un phénomène du même ordre que celui que nous avons observé en exposant à la lumière solaire le mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène : la combinaison dans ce dernier cas se produit avec dégagement de chaleur.

M. Lemoine a cherché à déterminer le rôle des différentes radiations lumineuses

dans la décomposition de l'acide iodhydrique. La réaction semble être nulle dans le rouge ou le vert ; elle s'accomplit dans le violet et le bleu.

Mais si l'acide est dissous, il ne se décompose plus au soleil. Un tube contenant la dissolution et exposé sept mois à la lumière n'a donné aucun dégagement de gaz. Nous n'avons plus affaire ici, en effet, à un composé explosif, car il y a eu dégagement de chaleur par le fait de la dissolution. (Voir les nombres donnés plus haut, p. 636).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action des métalloïdes. — Sauf l'azote et le carbone, tous les métalloïdes décomposent l'acide iodhydrique.

Sous l'action de la lumière solaire, un mélange de 1 volume d'oxygène et de 4 volumes d'acide iodhydrique réagit lentement ; il se forme de l'eau et l'iode est mis en liberté :

$$HI + O = HO + I.$$

La décomposition s'effectue même à l'obscurité. A 100°, elle se produit et, comme l'a remarqué M. Berthelot (*Essai de mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, t. II, p. 502), elle n'est pas complète au bout de 15 heures. Mais à 500° elle est totale en peu de temps.

Le mélange en proportions équivalentes d'oxygène et d'acide iodhydrique prend feu au contact d'un corps incandescent et brûle avec une flamme rouge. Il peut se former dans la combustion de l'acide iodhydrique, au contact d'un excès d'oxygène, un composé oxygéné de l'iode, l'acide iodique, dont la présence peut être constatée de la manière suivante :

On fait brûler à l'extrémité d'un ajutage de platine de l'hydrogène mêlé à une petite quantité de gaz iodhydrique. La flamme est enveloppée d'un petit serpentin en platine parcouru par un courant d'eau froide ; de l'eau se condense à la surface du métal refroidi, est recueillie à la partie inférieure, et, dans ce liquide, on peut caractériser la présence de l'acide iodique. Ce serpentin fonctionne comme le tube *chaud et froid* de H. Sainte-Claire-Deville, et les composés gazeux, qui ont pris naissance à la température élevée de la flamme, se trouvent ainsi brusquement refroidis et soustraits à l'action décomposante ultérieure de la chaleur (Salet, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 884).

La solution d'acide iodhydrique brunit au contact de l'air, par suite de la mise en liberté de l'iode qui reste dissous dans la liqueur acide. Mais peu à peu, la dose d'iode dissoute allant en augmentant tandis que la liqueur s'appauvrit en acide, de l'iode se dépose et l'on peut obtenir ainsi de beaux cristaux d'iode.

L'action décomposante exercée par l'oxygène sur l'acide iodhydrique soit gazeux, soit dissous, est donc complète. Si nous comparons, en effet, les chaleurs de formation de l'eau et de l'hydracide, nous voyons que les données thermiques s'accordent avec les phénomènes observés. On a :

H + I gaz. = HI gaz.	— 0^cal^,8	
H + I gaz. = HI dissous	+ 18^cal^,6	
H + O gaz. = HO gaz.	+ 29^cal^,5	

On a vu, en étudiant l'action exercée par l'iode sur l'hydrogène sulfuré, que la réaction était limitée par la réaction inverse, attaque du soufre par l'acide iodhydrique. Le gaz iodhydrique sec attaque en effet le soufre, lentement à froid, plus rapidement à 100°, à 500°, en donnant un composé d'iode et de soufre mal connu,

$$IH + S^{n+1} = HS + IS^{n}.$$

La réaction ayant été effectuée en tube scellé, si l'on ouvre ce tube sur l'eau, le liquide est absorbé, puis peu à peu il se trouble, il se forme un dépôt laiteux de soufre; c'est la réaction inverse qui se produit, l'hydrogène sulfuré dissous est décomposé par l'iodure de soufre; il se reforme de l'acide iodhydrique avec mise en liberté du soufre :

$$HS + IS^{n+1} = S^{n+1} + HI.$$

La solution saturée d'acide iodhydrique se comporte comme l'hydracide gazeux, et cela tant que la liqueur renfermera plus de 52 pour 100 d'hydracide. La limite à laquelle cesse la réaction entre le soufre et l'acide iodhydrique dissous correspond à l'hydrate $HI + 6,5.\,H^2O^2$. (Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), IV, p. 497, et *Mécanique chimique*, II, p. 499).

Le sélénium se comporte comme le soufre.

Les réactions entre l'acide iodhydrique et le phosphore ont été étudiées par MM. Oppenheim (*Bulletin de la Société chimique* (2), I, p. 165) et par M. Alb. Damoiseau (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, XCI, p. 883). M. Oppenheim avait observé qu'en chauffant à 160° du phosphore rouge avec une solution d'acide iodhydrique, il se formait de l'iodure de phosphonium PhH^4I. Mais le mécanisme de cette réaction, assez obscur jusque-là, a été fixé par les recherches ultérieures de M. Damoiseau.

Si l'on fait passer sur du phosphore blanc un courant de gaz iodhydrique, le phosphore fond après s'être recouvert d'une couche rougeâtre de biiodure de phosphore PhI^2 et il se sublime des cristaux d'iodure de phosphonium. On peut faire absorber complètement le gaz iodhydrique par le phosphore, une petite quantité de phosphore se transformant cependant en phosphore rouge,

$$5Ph + 8HI = 2PhH^4I + 3PhI^2.$$

Le phosphore rouge, à froid ou maintenu vers 100°, ne donne au contact du gaz iodhydrique qu'un peu d'iodure de phosphonium, dont la formation est due, selon toute probabilité, à la présence d'un peu de phosphore ordinaire qui souille toujours le phosphore rouge, car la réaction ne tarde pas à s'arrêter.

Si l'on introduit quelques fragments de phosphore blanc dans une solution concentrée d'acide iodhydrique à la température ordinaire, la même réaction a lieu. Après quelques heures, le liquide contiendra un mélange de cristaux d'iodure de phosphonium et de cristaux rouges de biiodure de phosphore. Le biiodure de phosphore et l'iodure de phosphonium ne sont pas altérés par une solution d'acide iodhydrique relativement éloignée du point de saturation.

Mais l'eau décompose le biiodure en donnant de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique. Si donc on opère en présence d'un excès de phosphore, la proportion d'hydracide que contient la dissolution allant en diminuant, l'eau intervient dans

la réaction, le biiodure est décomposé, l'acide iodhydrique réagit sur le phosphore en donnant de l'iodure de phosphonium et du biiodure qui est aussitôt décomposé. En sorte que les produits ultimes de la réaction seront l'acide phosphoreux et l'iodure de phosphonium :

$$2Ph + HI + 5H^2O^2 = PhH^4I + PhO^3,3HO.$$

Mais la proportion d'eau allant en augmentant, l'iodure de phosphonium est à son tour décomposé, et la réaction se trouve limitée. Si l'on fait passer dans la liqueur du gaz iodhydrique, ou simplement si l'on introduit dans le liquide de l'iode et du phosphore, la production de l'iodure de phosphonium recommence, et l'on obtient finalement une masse solide formée d'un mélange d'acide phosphoreux et d'iodure de phosphonium cristallisés.

Le chlore et le brome déplacent l'iode de l'acide iodhydrique soit gazeux, soit dissous. Nous ne ferons que rappeler ces réactions, sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour la recherche de l'iode combiné soit avec l'hydrogène, soit avec les métaux. Il suffit d'introduire quelques bulles de chlore ou quelques gouttes de brome dans un flacon renfermant de l'acide iodhydrique sec, pour voir immédiatement se déposer sur les parois un dépôt d'iode. Si le chlore et le brome étaient en excès, il se formerait des chlorures et bromures d'iode. Dans un flacon rempli de chlore introduisons une ampoule pleine de gaz iodhydrique, brisons l'ampoule par l'agitation, il se formera immédiatement du trichlorure d'iode, et la réaction sera des plus vives.

Si l'on compare les chaleurs de formation des trois hydracides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, on voit immédiatement que le sens des réactions est bien celui qu'indiquent les données thermiques :

$H + Cl = HCl$ gaz.	$+ 22^{cal},0$
$H + Br$ gaz. $= HBr$ gaz.	$+ 13^{cal},5$
$H + I$ gaz. $= HI$ gaz.	$- 0^{cal},8.$

Mais un excès de chlore ou de brome, en agissant sur une solution étendue d'acide iodhydrique, formerait de l'acide iodique par suite de la décomposition de l'eau, dont l'oxygène se porterait sur l'iode et l'hydrogène sur le chlore ou le brome pour former les hydracides correspondants :

$$6Cl + HI + 3H^2O^2 = IO^5,HO + 6HCl$$
$$6Br + HI + 3H^2O^2 = IO^5,HO + 6HBr.$$

Action sur les métaux. — La plupart des métaux décomposent l'acide iodhydrique soit gazeux, soit dissous. Si l'on se reporte en effet au tableau que nous avons donné des chaleurs de formation des iodures métalliques (page 615), on voit qu'elles sont toutes positives, tandis que la formation de l'acide iodhydrique gazeux est accompagnée d'une absorption de chaleur ($- 0^{cal},8$).

Pour un métal quelconque, la réaction

$$M + HI = MI + H$$

sera accompagnée d'un dégagement de chaleur égal à la chaleur de formation de l'iodure accrue de $+ 0^{cal},8$.

Une solution concentrée se comportera comme le gaz, avec cette différence cependant qu'il faudra faire intervenir dans la réaction la chaleur de formation de l'iodure métallique dissous, ce qui ne peut changer en rien le sens de la réaction. Mais il n'en sera pas de même de la solution étendue qui interviendra dans la réaction avec la chaleur de formation de l'hydrate $HI + 4H^2O^2$, soit $+17^{cal},0$. Ce nombre devra être retranché de la chaleur de formation de l'iodure métallique dissous pour avoir la chaleur dégagée par la réaction.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux, le zinc, le fer, seront facilement attaqués à froid avec mise en liberté d'hydrogène. Le plomb, le cuivre, l'argent et le mercure, qui sont difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique, plus facilement par l'acide bromhydrique, seront très aisément transformés en iodures soit par l'hydracide gazeux, soit par l'hydracide dissous.

Le mercure attaque en effet l'acide iodhydrique gazeux à la température ordinaire, aussi ne peut-on recueillir ce gaz sur le mercure.

H. Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus*, XLIV, p. 894) a signalé l'attaque de l'argent par l'acide iodhydrique en solution concentrée avec un abondant dégagement d'hydrogène : il en résulte tout d'abord un iodhydrate d'iodure d'argent cristallisé AgI,HI, puis, en présence d'un excès d'argent, l'iodure se dépose en prismes hexagonaux réguliers, présentant les facettes de deux isocéloèdres comme les cristaux naturels que l'on n'avait pas encore pu reproduire.

L'iodure de plomb hexagonal s'obtient également par ce même procédé; enfin le palladium est aussi attaqué, mais faiblement, par l'acide iodhydrique avec dégagement d'hydrogène.

Oxydes métalliques. — L'acide iodhydrique transformera la plupart des oxydes métalliques en iodures correspondants

$$KO,HO + HI = KI + 2HO.$$

Si l'hydracide agit sur un peroxyde, il y aura mise en liberté d'iode, et la réaction sera analogue à celle des acides chlorhydrique et bromhydrique. Ce sera le cas du bioxyde de manganèse, de l'oxyde puce de plomb

$$MnO^2 + 2HI = MnI + 2HO + I.$$
$$PbO^2 + 2HI = PbI + 2HO + I.$$

Il résulte de là que l'acide sulfurique, agissant sur un mélange de bioxyde de manganèse et d'un iodure alcalin, mettra de l'iode en liberté

$$2(MnO^2) + 2KI + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2MnO,S^2O^6 + 2KO,S^2O^6 + 2I + 2H^2O^2.$$

Les iodures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; la plupart des autres iodures métalliques sont insolubles.

Composés oxygénés des métalloïdes. — Vis-à-vis des composés oxygénés des métalloïdes, l'acide iodhydrique agit surtout comme réducteur, quand il est employé à l'état gazeux ou en solution concentrée.

L'acide iodique est réduit immédiatement

$$IO^5,HO + 5HI = 6I + 6HO.$$

L'acide azotique est ramené à l'état d'acide hypoazotique

$$AzO^5,HO + HI = AzO^4 + I + 2HO$$

Si l'on ajoute de l'acide nitrique concentré à une solution d'un iodure ou à une dissolution d'acide iodhydrique, et si l'on chauffe, il se dégage des vapeurs violettes d'iode, en même temps que le liquide se colore en brun. Un acide nitrique renfermant une petite quantité de produits nitreux réagit immédiatement à la température ordinaire, même en solutions très-étendues.

L'acide sulfurique concentré est réduit par l'acide iodhydrique, il se forme de l'acide sulfureux et de l'iode est mis en liberté

$$2HI + S^2O^6,H^2O^2 = S^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Aussi, comme nous le ferons remarquer, pour préparer l'acide iodhydrique, ne pouvons-nous utiliser la réaction de l'acide sulfurique sur un iodure alcalin. Comme l'acide sulfureux lui-même est réduit par l'acide iodhydrique concentré, il pourra y avoir mise en liberté de soufre ou formation d'hydrogène sulfuré.

Entre l'acide sulfureux et l'acide iodhydrique, gazeux tous deux, ou employés en solutions concentrées, il y a double décomposition, formation d'hydrogène sulfuré et mise en liberté de l'iode

$$SO^2 + 3HI = HS + 2HO + 3I.$$

Dans l'un et l'autre cas la réaction serait accompagnée d'un dégagement de chaleur (Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, II p. 503).

$$SO^2 \text{ gaz.} + 3HI \text{ gaz.} = HS + 2HO + 3I + 55^{cal},4$$

Si l'on opère en présence de l'eau, la réaction sera limitée. L'iode agit en effet comme un oxydant vis-à-vis de l'acide sulfureux dissous

$$SO^2 + 2HO + I = SO^3,HO + HI.$$

D'autre part, en présence de l'hydrogène sulfuré et d'une dissolution étendue d'acide iodhydrique, il se formera de l'acide iodhydrique avec dépôt de soufre

$$HS + I = HI + S.$$

L'acide iodhydrique dissous change l'acide sulfureux en acide sulfhydrique tant que la dissolution renferme plus de 52 pour 100 d'hydracide, ce qui correspond à une composition voisine de $HI + 6,5H^2O^2$. C'est cette même limite que nous avons trouvée pour l'attaque du soufre.

L'acide iodhydrique attaque l'acide sélénieux à la température ordinaire et même à $-10°$; la décomposition est immédiate, il se forme de l'eau, de l'iode et du sélénium. Une dissolution d'acide iodhydrique décompose également l'acide sélénieux dissous avec mise en liberté d'iode et de sélénium pulvérulent (A. Ditte).

L'acide tellureux anhydre et refroidi se colore immédiatement en brun dans un courant de gaz iodhydrique, et le gaz est absorbé avec dégagement de chaleur ; mais

le composé produit est peu stable et, si la température s'élève, il se forme de l'iodure de tellure (A. Ditte).

Action de l'acide iodhydrique sur les chlorures et les bromures des métalloïdes et des métaux. — Un certain nombre de chlorures métalliques sont transformés par l'acide iodhydrique en iodures ; il en est de même de quelques bromures.

Cette transformation d'un chlorure en iodure par l'acide iodhydrique sera facilement mise en évidence avec les chlorures d'argent, de mercure et de plomb.

Si dans un flacon renfermant du gaz iodhydrique sec, on introduit du chlorure d'argent, on le voit immédiatement jaunir, surtout si on chauffe légèrement. Dans les mêmes circonstances les sous-chlorure et protochlorure de mercure seront transformés en sous-iodure jaune et protoiodure rouge ; le chlorure de plomb blanc sera transformé en iodure jaune.

Ces réactions peuvent être effectuées en présence de l'eau. Si l'on verse en effet sur du chlorure d'argent précipité et lavé une solution d'acide iodhydrique, le précipité jaunit : avant l'action de l'acide iodhydrique, il était soluble dans l'ammoniaque; après, il demeure insoluble dans ce réactif. Le sous-chlorure de mercure (calomel) précipité prend une couleur jaune verdâtre au contact de la solution iodhydrique, le protochlorure de mercure se transforme en un précipité rouge de protoiodure ; le chlorure de plomb précipité se transforme en iodure de plomb jaune.

L'acide iodhydrique transformera de même les bromures métalliques en iodures correspondants.

Si nous passons des chlorures métalliques aux chlorures des métalloïdes, nous trouverons que ces derniers, pour la plupart, seront transformés par l'acide iodhydrique en iodures correspondants (Hautefeuille, *Bull. Soc. Chim.* (2), I, p. 198).

Les chlorures phosphoreux et arsénieux s'échauffent au contact du gaz iodhydrique; il se dégage de l'acide chlorhydrique et les iodures phosphoreux et arsénieux, légèrement solubles dans les chlorures, cristallisent. L'action est rapide et complète à la température ordinaire.

Le chlorure titanique est transformé en iodure titanique. L'acide iodhydrique sec, en arrivant dans le chlorure légèrement chauffé, donne immédiatement de l'iodure qui se dissout dans le liquide en le colorant en brun. On élève la température jusqu'à l'ébullition du chlorure et transformation complète en une masse cassante, à éclat métallique et de couleur mordorée, qui constitue l'iodure de titane Ti^2I^4.

Le chlorhydrate d'ammoniaque doit être volatisé dans le courant de gaz iodhydrique pour être transformé en iodhydrate.

Le chlorure de silicium Si^2Cl^4 résiste cependant, à sa température d'ébullition, à l'action réductrice et iodurante de l'acide iodhydrique, et ce n'est qu'à une température relativement élevée qu'il échange une partie du chlore contre de l'iode. Mais en faisant passer dans un tube chauffé au rouge de l'hydrogène, de la vapeur d'iode en petite quantité et du chlorure silicique, on recueille un liquide qui, décoloré par le mercure, passe à la distillation avant 120° sans qu'il soit possible de saisir un temps d'arrêt dans la marche du thermomètre. Tous les liquides recueillis renferment du chlore et de l'iode; celui qu'on recueille vers 120° renferme 7 équi-

valents d'iode contre 6 de chlore. Il est probable que le chlorure silicique, décomposé partiellement par l'hydrogène, a donné du silicichloroforme Si^2HCl^3 (ce fait a été établi par les expériences de MM. Friedel et Ladenburg), et que l'iode, se comportant comme le brome vis-à-vis du silicichloroforme, a donné un chloroiodure.

Le chlorure de soufre est décomposé, à la température ordinaire, par l'acide iodhydrique. Il se dégage tout d'abord de l'acide chlorhydrique, puis il se dépose des cristaux d'iode ou d'iodure de soufre, et enfin, l'acide iodhydrique réagissant sur le soufre, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'iode se dépose.

Ainsi, tandis que le chlore et le brome déplacent l'iode de leurs combinaisons soit avec les métalloïdes, soit avec les métaux, la réaction inverse est obtenue lorsqu'on substitue aux corps halogènes leurs combinaisons hydrogénées. « Ce renversement des phénomènes s'explique par le renversement thermique des réactions, lequel résulte de la compensation suivante : le chlore dégage, en général, plus de chaleur que le brome, et celui-ci que l'iode, en s'unissant aux métaux et à l'hydrogène, tandis que l'acide iodhydrique dégage plus de chaleur que l'acide bromhydrique, et celui-ci que l'acide chlorhydrique, en se combinant avec l'oxyde d'argent et divers autres oxydes métalliques. » (Berthelot. Essai de mécanique chimique fondée sur la thermo-chimie, II, p. 539).

Soit M, un métal quelconque ou un métalloïde, la transformation d'un chlorure en iodure par l'acide iodhydrique se formulera de la façon suivante :

$$MCl + HI = MI + HCl$$

et le phénomène thermique qui accompagnera la réaction sera la différence entre les chaleurs de formation des acides chlorhydrique et iodhydrique, diminuée de la différence des chaleurs de formation du chlorure et de l'iodure

$$(HCl - HI) - (MCl - MI).$$

La différence des chaleurs de formation des acides chlorhydrique et iodhydrique est égale à :

$$+ 22^{cal},0 + 0^{cal},8 = + 22^{cal},8.$$

Pour tous les corps, métalloïdes ou métaux, pour les quels la différence des chaleurs de formation du chlorure et de l'iodure sera inférieure à $+ 22^{cal},8$, l'acide iodhydrique transformera le chlorure en iodure.

Si l'on se reporte aux tableaux qui ont été donnés des chaleurs de formation des chlorures et des iodures, on trouve

$$PbCl - PbI = 21^{cal},6$$
$$AgCl - AgI = 14\ ,9$$
$$HgCl - HgI = 14\ ,4$$
$$Hg^2Cl - Hg^2I = 17\ ,1.$$

Mais la réaction ne serait pas possible entre le chlorure de calcium et l'acide iodhydrique. On aurait en effet

$$CaCl - CaI = 25^{cal},8,$$

nombre supérieur à la différence des chaleurs de formation des acides chlorhydrique et iodhydrique.

Pour les composés du phosphore et de l'arsenic, étudiés par M. Hautefeuille, on aurait

$$PhCl^5 - PhI^5 = 49^{cal},1$$
$$AsCl^5 - AsI^5 = 40\ ,6.$$

nombres inférieurs à $3 \times 22,8 = 68^{cal},4$.

Composés hydrogénés. — Le gaz iodhydrique et le gaz ammoniac se combinent à volumes égaux pour former l'iodhydrate d'ammoniaque solide. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur. On a, d'après la détermination de M. Berthelot,

$$HI \text{ gaz.} + AzH^3 \text{gaz.} = AzH^4I \text{ solide..... } + 44^{cal},2.$$

Une combinaison correspondante peut être obtenue entre l'hydracide et le phosphure gazeux d'hydrogène; il suffit de mélanger les deux gaz à volumes égaux.

Cette réaction, d'après les déterminations de M. Ogier, est accompagnée d'un dégagement de chaleur de

$$PhH^3 \text{ gaz} + HI \text{ gaz} = PhH^4I \text{ solide..... } + 24^{cal},1.$$

L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré présente un intérêt tout particulier en raison de sa formation fréquente dans la plupart des réactions où l'on prépare l'acide iodhydrique. Il résulte en effet de la décomposition par l'eau du biiodure de phosphore. En combinant directement l'iode et le phosphore, Gay-Lussac avait observé que le produit de la réaction traité par l'eau laissait dégager de l'hydrogène phosphoré lorsque 1 partie de phosphore est combinée à moins de 10 parties d'iode. On l'obtient régulièrement en décomposant par l'eau le biiodure de phosphore, et la réaction pourrait se formuler ainsi :

$$6PhI^2 + 15H^2O^2 = 5(PhO^5,3HO) + 11HI + PhH^4I.$$

Or, pour former le biiodure, il suffit d'unir l'iode et le phosphore dans le rapport en poids de 8 à 1 environ.

Pour préparer l'iodure de phosphonium, Sérullas introduisait dans une cornue tubulée 60 parties d'iode, 15 parties de phosphore, et mêlait intimement avec du verre pilé, puis ajoutait 8 à 9 parties d'eau. Au col de la cornue on adaptait un large tube. En chauffant doucement la cornue, l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré venait se condenser dans le tube et les parties froides du col de la cornue. Il se dégageait un excès d'acide iodhydrique. Le phosphore et l'iode étaient employés ici dans le rapport de 1 à 4. Ces proportions ont été modifiées par Baeyer (*Ann. der Chemie und Pharm.*, CLV, p. 269) et par Hofmann (*Deutsche chemische Gesellschaft*, VI, p. 286, 1873).

M. Baeyer ajoutait peu à peu à 100 grammes de phosphore dissous dans le sulfure de carbone 175 grammes d'iode et, après avoir chassé le sulfure de carbone par évaporation au bain-marie, introduisait dans la cornue 50 grammes d'eau. On condensait l'iodure de phosphonium en élevant la température qui pouvait atteindre le rouge sombre. Avec les proportions indiquées ci-dessus on obtenait 120 grammes de cristaux. Les proportions employées ici sont bien différentes de celles que

Sérullas avait adoptées ; elles correspondent à peu près à 2 parties de phosphore pour 1 partie d'iode.

M. Hofmann a analysé cette réaction en déterminant exactement et la nature et le poids des composés formés. Il faut remarquer tout d'abord que la moitié tout au plus du phosphore entre en réaction ; le reste forme un résidu de phosphore rouge mélangé d'une petite quantité d'iode. Une partie du phosphore se retrouve à l'état d'acide phosphoreux, une partie à l'état d'acide phosphorique, une troisième partie à l'état d'iodure de phosphonium. Quant à l'iode, une petite quantité reste mélangée avec le phosphore, et il s'en dégage à l'état d'acide iodhydrique.

Avec les proportions indiquées par M. Baeyer, soit

	10g,0	phosphore
	17g,5	iode
et	5,0	d'eau,

M. A. W. Hofmann a obtenu :

Phosphore amorphe	4,133
» à l'état d'acide phosphoreux	0,131
» d'acide phosphorique	2,689
» d'iodure de phosphonium	3,000
	9,953
Iode avec le phosphore amorphe	0,127
» à l'état d'iodure de phosphonium	12,289
» » d'acide iodhydrique	4,999
	17,415
Eau combinée aux acides phosphoreux et phosphorique	1,728
» correspondant à l'hydrogène de l'iodure de phosphonium	3,483
» » à l'hydrogène de l'acide iodhydrique	0,354
	5,565

Ces proportions correspondent sensiblement à

6 équivalents d'acide pyrophosphorique	$6(PhO^5,2HO)$
7 équivalents d'iodure de phosphonium	$7(PhH^4I)$
2 équivalents d'acide iodhydrique	$2(HI)$

soit à

13	équivalents de phosphore	
9	»	d'iode
42	»	d'eau.

Ce qui, en tenant compte du phosphore qui reste à l'état de phosphore amorphe, correspond aux proportions suivantes :

100 parties de phosphore
170 parties d'iode
60 parties d'eau.

Pour préparer d'assez grandes quantités d'iodure de phosphonium, M. Hofmann introduit, dans une cornue de la capacité de 1 litre, 400 grammes de phosphore, 680 grammes d'iode et, après évaporation du sulfure de carbone au bain-marie, 240 grammes d'eau, par un entonnoir à robinet.

La réaction qui donne naissance à l'iodure de phosphonium est, comme on le voit, fort complexe. Elle doit être regardée comme la résultante de réactions successives : décomposition par l'eau d'un iodure de phosphore avec formation d'acide iodhydrique et d'acide phosphoreux, une partie du phosphore passant à l'état de phosphore rouge : décomposition de la solution d'acide phosphoreux par la chaleur en hydrogène phosphoré et acide phosphorique, et attaque du phosphore rouge par l'acide iodhydrique, ce qui fournit de nouveau de l'iodure de phosphonium, comme l'ont montré MM. Oppenheim et Damoiseau. Aucune formule simple ne peut exprimer la réaction finale et, si l'on peut se rendre compte approximativement des proportions à employer, une étude systématique des produits de la réaction peut seule fixer, comme l'a fait M. Hofmann, les conditions précises dans lesquelles il faut se placer pour obtenir le meilleur rendement.

M. Hofmann a proposé la décomposition de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré par un alcali pour préparer l'hydrogène phosphoré gazeux pur.

Comme ce corps est décomposable par l'eau en hydrogène phosphoré et acide iodhydrique, il peut servir également à préparer, en peu de temps, une solution d'acide iodhydrique.

L'action exercée par l'acide iodhydrique, en solution concentrée, sur le phosphore, a été utilisée par M. Damoiseau (*Comptes rendus*, XCI, p. 885) pour préparer l'iodure de phosphonium.

On mélange 10 parties de phosphore blanc, aussi divisé que possible, et 22 parties d'une solution saturée à froid d'acide iodhydrique. Après quelques heures, lorsque la réaction a déjà absorbé une certaine quantité d'acide iodhydrique, on ajoute 2 parties d'iode. Bientôt le tout se prend en une masse de cristaux d'acide phosphoreux et d'iodure de phosphonium qu'on lessive à la trompe avec une solution d'acide iodhydrique pour dissoudre l'acide phosphoreux. L'iodure de phosphonium est légèrement teinté en rose par une trace d'iodure de phosphore.

L'hydrogène arsénié et l'acide iodhydrique ne forment pas de combinaison correspondant aux iodures d'ammonium et de phosphonium.

Carbures d'hydrogène. — Composés organiques. — L'acide iodhydrique peut agir de deux façons différentes sur les carbures d'hydrogène. Sans action sur les carbures saturés de la série $C^{2n}H^{2n+2}$, il peut se combiner directement avec les autres pour former des iodhydrates.

L'éthylène, par exemple, est absorbé lentement à la température ordinaire par une solution saturée à froid d'acide iodhydrique. La réaction est plus rapide à 100°, en tube scellé. Il se forme de l'iodhydrate d'éthylène ou éther éthyliodhydrique

$$C^4H^4 + HI = C^4H^4(HI).$$

Cette réaction présente une importance particulière, car elle a permis à M. Berthelot d'effectuer la synthèse de l'alcool ordinaire.

Les homologues supérieurs de l'éthylène absorbent également l'acide iodhydrique,

mais les éthers et les alcools ainsi obtenus sont distincts des alcools homologues de l'alcool étylénique; ce sont des alcools d'hydratation.

L'acétylène C^4H^2 est également absorbé à froid par une solution saturée d'acide iodhydrique et, suivant la durée de la réaction et l'état de concentration de l'acide, on pourra obtenir deux iodhydrates d'acétylène

$$C^4H^2(HI) \qquad C^4H^2(HI)^2.$$

Un second mode de réaction est l'hydrogénation du carbure et sa transformation en un carbure renfermant le même nombre d'équivalents de carbone mais plus hydrogéné que le carbure primitif. Le carbure obtenu est en général le carbure saturé. Cette action n'est pas limitée aux carbures d'hydrogène; elle est applicable à tous les composés organiques. L'acide iodhydrique en solution concentrée, saturée à basse température, solution dont la densité est voisine de 2, est un hydrogénant fréquemment employé dans les réactions de la chimie organique.

Pour transformer l'éthylène en hydrure d'éthylène, M. Berthelot, en 1857 (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), LI, p. 54), avait combiné tout d'abord ces carbures avec le brome. Puis les composés

$$C^4H^4Br^2 \quad C^6H^6Br^2,$$

chauffés avec de l'eau et de l'iodure de potassium à la température de 275°, avaient fourni les hydrures d'éthylène et de propylène

$$C^4H^6 \quad \text{et} \quad C^6H^8.$$

Le sulfure de carbone C^2S^4 a été transformé par l'acide iodhydrique gazeux en hydrure de méthylène C^2H^4.

MM. Dessaignes et Schmitt ont ramené de la même façon l'acide tartrique $C^8H^2(H^2O^2)^2(O^4)^2$ à l'état d'acide malique $C^8H^4(H^2O^2)(O^4)^2$ et d'acide succinique $C^8H^6(O^4)^2$.

M. de Luynes a changé l'érythrite $C^8H^2(H^2O^2)^4$ en alcool butylique $C^8H^8(H^2O^2)$ ou plutôt en iodhydrate de butylène $C^8H^8(HI)$.

Dans toutes ces réactions, des alcools polybasiques ou des acides alcools étaient ramenés à des termes plus simples, moins oxygénés. M. Berthelot, en étudiant ces réactions hydrogénantes exercées par l'acide iodhydrique, en a conclu qu'on pouvait, d'une manière générale, transformer, à l'aide de ce réactif, les acides à fonction simple ou complexe, les alcools, les aldéhydes, les carbures d'hydrogène, les amides et le carbone même en carbures d'hydrogène saturés $C^{2n}H^{2n+2}$. (Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), XX, p. 329.)

L'acide iodhydrique sera employé en solution concentrée, saturée à basse température, liqueur dont la densité est voisine de 2. Vers 250° ou 300° l'acide est voisin de sa décomposition; il se dédouble en iode qui reste dissous dans l'excès d'acide iodhydrique et en hydrogène qui réduit la matière organique. Dans quelle proportion convient-il d'employer la solution de l'hydracide? Il faut que la solution renferme de l'hydracide gazeux, c'est-à-dire il faut que la solution soit d'une concentration supérieure à $HI + 4{,}5\,H^2O^2$. La solution concentrée à basse température, ayant une composition correspondant à $HI + 5H^2O^2$, il est facile de voir

que 3 équivalents de cette dernière valent 1 équivalent d'acide gazeux et 2 équivalents de l'hydrate secondaire

$$3(HI + 3H^2O^2) = 2(HI + 4,5H^2O^2) + HI;$$

il faut donc employer, pour chaque équivalent d'hydrogène que l'on veut fixer, 3 équivalents d'acide à son maximum de concentration. S'agit-il, par exemple, de réduire l'alcool, il faut employer, pour chaque équivalent d'alcool $C^4H^6O^2 = 46$, 6 équivalents de la solution $HI + 5H^2O^2$, soit $6 \times 182 = 1092$. Les deux liquides doivent donc être employés dans le rapport en poids de 1 à 23 environ.

M. Berthelot (*Mécanique chimique*, II, p. 503) a étudié avec détail les divers procédés de réduction qui ont été proposés, et conclut de la discussion des chaleurs dégagées dans quelques-unes de ces réactions que l'acide iodhydrique est le plus avantageux des réducteurs.

L'acide iodhydrique gazeux se décompose en effet avec un dégagement de chaleur de + 0,8 et, si l'hydrogène libre est incapable d'effectuer des réductions produites aisément par l'emploi de l'acide iodhydrique, cela est dû probablement à ce dégagement de chaleur de $0^{cal},8$ qui suffit pour déterminer la réaction; on aurait, par exemple, pour les réactions suivantes :

$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6$ $+ 36^{cal}$ environ,
soit pour chaque équivalent d'hydrogène fixé. . $+ 18^{cal}$:
$C^4H^4O^2 + 2H^2 = C^4H^6 + H^2O^2$ $+ 38^{cal}$ environ,
ou par équivalent d'hydrogène. . . . . $+ 9^{cal},5$
$C^4H^4O^4 + 3H^2 = C^4H^6 + 2H^2O^2$ $+ 50^{cal}$ environ,
ou par équivalent d'hydrogène. . . . . $+ 8^{cal},3$.

Toutes ces réductions seront possibles avec l'acide gazeux, puisqu'elles seront accompagnées des dégagements de chaleur précédents, auxquels il faudra ajouter $+ 0^{cal},8$ provenant de la décomposition de l'hydracide. Mais elles deviendront de plus en plus difficiles avec l'acide étendu, d'autant que nous serons plus éloignés de la saturation.

L'iodhydrate d'ammoniaque pourrait être considéré comme étant d'un emploi commode. Mais on a, pour sa chaleur de formation,

$$AzH^3\text{gaz.} + HI\text{ gaz.} = AzH^3,HI\text{ solide} \quad + 44^{cal},2.$$

Il faut donc, avant que l'acide iodhydrique intervienne dans la réaction, lui fournir ces $44^{cal},2$, et cela pour chaque équivalent d'hydrogène fixé. Mais, à une température élevée, le sel sera dissocié; c'est alors l'acide iodhydrique qui agit, et à moins de mettre un grand excès de sel, on n'aurait qu'une solution étendue.

M. Ogier a trouvé pour la chaleur de formation de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré $+ 24^{cal},1$; cette perte d'énergie est moindre que pour l'iodhydrate d'ammoniaque. On conçoit que ce corps soit un meilleur réducteur que le sel ammoniacal et ait été proposé par M. Baeyer.

L'addition de phosphore rouge à la solution d'acide iodhydrique paraît au premier abord avantageuse. L'iode mis en liberté réagit de nouveau sur le phosphore en présence de l'eau pour reformer de l'acide iodhydrique, mais il se forme en même temps de l'acide phosphoreux; à une température élevée, l'acide phos-

phoreux est détruit avec formation d'hydrogène phosphoré et par conséquent d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré. L'action exercée par le phosphore sur l'acide iodhydrique a été étudiée par M. Damoiseau (voir page 645), et il résulte de cette étude que l'emploi, comme réducteur, du mélange d'acide iodhydrique et de phosphore rouge équivaut à l'emploi de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré.

CIRCONSTANCES DE FORMATION. — PRÉPARATION.

Les circonstances dans lesquelles se produit l'acide iodhydrique sont les suivantes :

1° Combinaison directe de l'hydrogène et de la vapeur d'iode.
2° Décomposition d'un iodure par l'acide sulfurique.
3° Décomposition par l'eau d'un iodure métalloïdique.
4° Décomposition par l'iode d'un hydracide en présence de l'eau.

1° *Combinaison directe de l'hydrogène et de la vapeur d'iode.* — La réaction qui peut être effectuée à des températures supérieures à 200° est incomplète, limitée comme nous l'avons vu précédemment par la réaction inverse, dissociation de l'acide iodhydrique. La réaction est toujours fort lente; elle s'effectue plus rapidement en présence de la mousse de platine et, à une même température, la limite de combinaison est plus élevée en présence des corps poreux.

Nous avons insisté, en étudiant la dissociation de l'acide iodhydrique, sur les diverses particularités de ce phénomène complexe; nous indiquerons seulement ici la méthode de préparation de l'acide iodhydrique proposée par Corenwinder (*Ann. Chim. et Phys.* (3) XXXIV, p. 79) qui, bien que moins commode que celle que l'on emploie actuellement et que nous décrirons en détail un peu plus loin, est susceptible cependant de fournir un gaz très pur.

Dans un tube de verre on place d'abord quelques fragments d'amiante, puis une couche d'iode, et on achève de remplir le tube de mousse de platine légèrement calcinée. On fait arriver par la partie antérieure de ce tube un courant lent d'hydrogène sec et pur.

L'appareil étant plein d'hydrogène, on porte la mousse de platine à une température de 300 à 400 degrés et on produit alors un dégagement fort lent de vapeur d'iode pour éviter qu'elle passe sans réagir. On peut adapter à cet appareil une première éprouvette contenant un peu de sulfure de carbone qui retient l'iode libre, puis un ou deux flacons contenant de l'eau distillée pour absorber HI formé. En peu de temps, on obtient une dissolution qu'il suffit de chauffer jusqu'à l'ébullition pour chasser le peu de sulfure de carbone entraîné par le courant d'hydrogène. L'acide obtenu est alors parfaitement pur, ainsi que l'auteur s'en est assuré.

2° *Décomposition d'un iodure métallique par un acide.* — L'acide sulfurique déplace l'acide iodhydrique des iodures comme il déplace l'acide chlorhydrique des chlorures, l'acide bromhydrique des bromures. Mais, comme dans le cas où l'acide sulfurique réagit sur un bromure, une décomposition secondaire a lieu entre l'acide

oxygéné et l'hydracide, et une grande partie de ce dernier est décomposée; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'iode est mis en liberté. On aurait les deux réactions suivantes :

$$2NaI + S^2O^6,H^2O^2 = 2NaO,S^2O^6 + 2HI$$
$$2HI + S^2O^6,H^2O^2 = S^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Cette réaction est donc impraticable dans le cas actuel.

Mais on peut substituer à l'acide sulfurique un acide plus stable, l'acide phosphorique.

On peut obtenir cependant une solution étendue d'acide iodhydrique, en substituant à l'iodure alcalin un iodure alcalino-terreux, l'iodure de baryum. L'acide sulfurique très étendu, employé en quantité équivalente, donnera du sulfate de baryte et une dissolution d'acide iodhydrique que l'on pourra concentrer par la chaleur et distiller. La préparation de l'iodure de baryum peut s'exécuter simplement en faisant bouillir de l'iode avec de l'eau de baryte : il se forme un iodure et un iodate

$$6(BaO,HO) + 6I = 5BaI + BaO,IO^5 + 6HO.$$

L'iodate insoluble se dépose et peut servir à la préparation de l'acide iodique; l'iodure reste dissous. Stewenson (*Chemical News*, XXXVI, p. 201) emploie les proportions suivantes pour la préparation de l'iodate et de l'iodure de baryum :

2 parties d'hydrate de baryte.
4 — d'eau bouillante.
3 — d'iode.

On filtre quand la solution est neutre et incolore.

3° *Décomposition par l'eau d'un iodure métalloïdique.* — Les iodures des métalloïdes, comme les bromures et les chlorures correspondants, sont décomposés par l'eau. Soit, par exemple, le triiodure de phosphore; on aurait la réaction suivante :

$$PhI^3 + 6HO = PhO^5,3HO + 3HI.$$

Mais il n'est pas indispensable de préparer tout d'abord l'iodure pour le décomposer ensuite par l'eau. L'iode, comme le brome et le chlore, joue le rôle d'oxydant en présence de l'eau. L'iode, le phosphore et l'eau réagiront donc l'un sur l'autre; l'eau sera décomposée, l'hydrogène se portant sur l'iode, et l'oxygène sur le phosphore :

$$Ph + I^5 + 6HO = PhO^5,3HO + 3HI.$$

Il est inutile dans ce cas, pour expliquer la réaction, d'admettre la formation préalable d'un iodure de phosphore dans les circonstances mêmes où il se détruit.

De là deux variantes à cette méthode de préparation : former un iodure de phosphore et le décomposer par l'eau, ou bien faire agir en proportions convenables, simultanément, l'iode, le phosphore et l'eau.

Pour préparer le gaz iodhydrique, Gay-Lussac (*Annales de Chimie*, XCI) décomposait par l'eau un iodure de phosphore qu'il obtenait en combinant directement

les deux corps simples. Mais, suivant les proportions employées, le gaz pourra être mélangé d'hydrogène phosphoré ou d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré PhH^3,HI.

Une partie de phosphore pour 8 parties d'iode donnent une combinaison rouge brun, fusible à 100°; au contact de l'eau, elle laisse dégager de l'hydrogène phosphoré, il se sépare du phosphore et l'eau renferme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique.

Une partie de phosphore et 16 parties d'iode donnent une matière gris noir, cristallisée, fusible à 290°: de l'acide iodhydrique se produit quand on la met dans l'eau, mais, avec ces proportions, il ne se dégage pas d'hydrogène phosphoré.

Si l'on prend une partie de phosphore et 24 parties d'iode, on a une masse noire fusible à 46° qui se dissout dans l'eau avec une coloration brune très intense due à de l'iode libre.

Il résulte de ces essais préliminaires, faits par Gay-Lussac, qu'il ne se forme que de l'acide phosphoreux si le phosphore est en excès; mais il se produit de l'acide phosphorique dès que l'iode est au-dessus de 16 parties pour 1 de phosphore.

Il faut donc, pour préparer un iodure de phosphore décomposable par l'eau, sans formation d'hydrogène phosphoré, prendre pour 1 de phosphore un peu plus de 8 parties d'iode. Dans le triiodure PhI^3 les deux éléments entrent dans le rapport de 1 à 12 environ ($Ph = 31, I^3 = 3 \times 127$), et la décomposition de ce corps donne en effet de l'acide iodhydrique parfaitement pur.

On préparera aisément le triiodure en ajoutant peu à peu de l'iode à une solution de phosphore dans le sulfure de carbone; la combinaison effectuée, on chasse le sulfure de carbone en chauffant au bain-marie la cornue tubulée dans laquelle on a effectué la réaction, et faisant arriver par la tubulure un courant lent de gaz carbonique sec pour entraîner les vapeurs du dissolvant. Le triiodure reste en petits cristaux rouge, orangé si l'évaporation est rapide, en beaux prismes si l'évaporation s'est effectuée lentement. Il suffit de faire tomber goutte à goutte sur ces cristaux une petite quantité d'eau pour obtenir un dégagement régulier d'acide iodhydrique.

C'est à la décomposition par l'eau de l'iodure de phosphore cristallisé que M. Kolbe (*Journal für praktische Chemie*, XV, p. 172) croit préférable d'avoir recours, pour préparer l'acide iodhydrique pur. Pour préparer l'iodure de phosphore, on ajoute peu à peu une partie de phosphore ordinaire en petits fragments à 10 parties d'iode placées dans un ballon rempli d'acide carbonique. Après refroidissement, on fait tomber dans le ballon 4 parties d'eau et on chauffe légèrement.

On trouve plus commode cependant de faire agir l'iode sur le phosphore en présence de l'eau.

Lorsqu'on emploie le phosphore ordinaire, il convient de prendre quelques précautions. On introduit dans un petit tube de verre du phosphore en petits fragments et de l'iode en couches alternatives séparées par des fragments de verre humectés d'eau (fig 153). On chauffe légèrement. Le gaz iodhydrique se dégage et on fait arriver, pour le recueillir, le tube de dégagement au fond d'un flacon bien sec, en profitant de ce que le gaz est près de 4 1/2 fois plus lourd que l'air. On ne peut en effet le recueillir sur le mercure, qu'il attaque rapidement à la température ordinaire.

L'acide iodhydrique ainsi obtenu est rarement pur : ou l'iode est en excès et il vient s'en condenser dans le tube de dégagement et dans le flacon, ou le phosphore

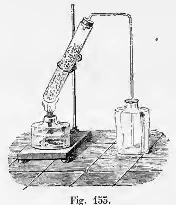


Fig. 153.

est en excès, et il se dépose alors, dans la partie froide du tube et dans le tube de dégagement, des cristaux cubiques d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré. On aurait, par exemple :

$$4Ph + 12\,I + 24HO = PhH^{3}, HI + 11\,HI + 3(PhO^{5},3HO).$$

La réaction est plus régulière quand on emploie, comme l'a conseillé Personne du phosphore rouge que l'on chauffe sous l'eau en présence de l'iode.

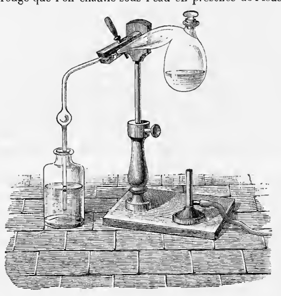


Fig. 154.

On prendra 15 parties d'eau pour 1 de phosphore rouge et 20 parties d'iode. On introduit le tout dans une cornue tubulée dont la tubulure est fermée par un

bouchon à l'émeri et au col de laquelle on a soudé un tube de dégagement (fig. 154). On chauffe légèrement et le gaz se dégage. On enlèvera des traces de vapeur d'iode entraînées, en faisant passer le gaz dans un tube en U renfermant quelques fragments de phosphore séparés par du verre pilé et humectés d'eau. Pour dessécher le gaz, on disposera à la suite de ce premier tube un second renfermant de l'iodure de calcium fondu.

L'iode étant beaucoup plus soluble dans une solution concentrée d'iodure de potassium que dans l'eau pure, H. Sainte-Claire Deville a proposé d'introduire dans la cornue une solution d'iodure de potassium au lieu d'eau. La réaction est alors plus régulière.

Si l'on veut, par cette méthode, obtenir une dissolution de gaz iodhydrique, comme le gaz est très soluble et qu'une absorption serait à craindre, on ne fera plonger que d'une petite quantité dans l'eau le tube de dégagement qui devra être muni d'un renflement. La dissolution du gaz dans l'eau étant accompagnée d'un dégagement de chaleur, il conviendra, pour obtenir une solution concentrée, de refroidir le flacon avec de la glace.

Dans la préparation précédemment décrite, il y a avantage à introduire dans la cornue, en même temps que l'iode et le phosphore, une solution étendue d'acide iodhydrique. Cette dissolution peut être préparée facilement par la méthode suivante (Pettenkoffer):

15 grammes de phosphore étant maintenus fondus en présence de 400 grammes d'eau à 60° environ, on ajoute peu à peu 30 grammes d'iode ; on décante le liquide qui renferme de l'acide iodhydrique, on le sature d'iode et on le met de nouveau au contact du phosphore. Lorsque l'iode libre a disparu, on recommence le même traitement et ainsi jusqu'à ce que tout le phosphore soit entré en réaction. Le liquide est enfin distillé.

Pour préparer l'hydracide gazeux, Bannow (*Deutsche chemische Gesellschaft*, 1874, p. 1498) fait tomber goutte à goutte, sur du phosphore rouge contenu dans une cornue tubulée, une solution de 2 parties d'iode dans 1 partie d'acide iodhydrique de densité 1,7. La réaction commence sans qu'il soit besoin de chauffer, puis on chauffe modérément. On choisit les proportions de manière que l'iode et le phosphore réagissent dans le rapport de 5 équivalents d'iode à 2 de phosphore. Si l'on élevait trop la température, il se sublimerait de l'iodure de phosphonium.

4° *Préparation de la dissolution d'acide iodhydrique par l'iode et l'hydrogène sulfuré.* Nous avons vu que l'iode, en présence de l'eau, décompose l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre. On met de l'iode pulvérisé en suspension dans de l'eau et on fait passer un courant de gaz. L'acide iodhydrique se dissout et il se forme du soufre mou qui empâte l'iode et le préserve d'une action ultérieure. Winkler, pour empêcher ce dépôt de soufre, dissout l'iode dans le sulfure de carbone et place cette dissolution sous une couche d'eau : le soufre se dissout dans le sulfure de carbone à mesure qu'il est mis en liberté.

On ne peut obtenir ainsi qu'une solution étendue d'acide iodhydrique; si l'on veut obtenir un acide incolore, on ne pourra guère dépasser la proportion de 40 à 42 pour 100 d'acide réel (Bineau). L'acide iodhydrique dissout de l'iode. Entre l'iode et le soufre mis en liberté se forment des composés mal connus IS^n. Lorsque

le liquide renferme 40 à 42 pour 100 d'acide, la décoloration ne se termine que par le contact prolongé de l'acide sulfhydrique dissous à saturation. La liqueur aurait besoin d'être étendue d'environ un égal volume d'eau pour que l'acide sulfhydrique et l'iode y devinssent incompatibles, et réagissent immédiatement l'un sur l'autre.

Avec de l'eau, un excès d'iode et un excès d'acide sulfhydrique, on obtiendrait un acide iodhydrique ioduré identique à celui que l'on obtient en saturant d'iode une dissolution d'acide iodhydrique, concentrant par la chaleur et distillant

$$HI + 4I + 4{,}5H^2O^2$$

(Bineau).

ANALYSE.

L'acide iodhydrique, comme les acides chlorhydrique et bromhydrique, est formé de volumes égaux d'hydrogène et de métalloïde gazeux, sans condensation.

Sa densité est égale en effet à la demi-somme des densités de l'hydrogène et de la vapeur d'iode.

Si à la densité de l'hydrogène	0,069
on ajoute la densité gazeuse de l'iode.	8,720
On obtient. . . .	8,789

dont la moitié est 4,39, c'est-à-dire un nombre très voisin de la densité 4,43 de l'acide iodhydrique.

La facilité avec laquelle le gaz iodhydrique est attaqué par les métaux permet de vérifier cette composition par l'analyse. Dans un tube de verre introduisons une ampoule en verre mince renfermant du mercure et, après avoir étiré à la lampe les deux extrémités, faisons passer un courant lent et prolongé d'acide iodhydrique, de façon à remplir le tube de gaz pur et sec. Les extrémités du tube ayant été fermées à la lampe, brisons l'ampoule par l'agitation, le gaz sera rapidement décomposé. En ouvrant ensuite le tube sur le mercure, il sera facile de s'assurer qu'il reste un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume primitif.

ÉQUIVALENT.

Le poids équivalent de l'iode avait été fixé par Gay-Lussac à 125,28. Ce nombre était trop faible.

Berzélius, en 1829 (*Ann. de Chim. et de Phys.* (2), XL), a transformé l'iodure d'argent en chlorure et calculé d'après ces expériences l'équivalent 126,36.

Les déterminations ont été reprises en 1843 par M. Marignac (*Bibliothèque universelle de Genève*, XLVI), qui a montré qu'on ne pouvait obtenir de l'iode exempt de chlore qu'en le transformant en iodate de potasse qu'on purifie et qu'on fait cristalliser.

Dans une première série d'expériences, il a cherché combien il fallait employer d'iodure de potassium pour précipiter un poids connu d'argent dissous. Comme

moyenne de ses déterminations, il a obtenu pour l'équivalent de l'iodure de potassium 165,9512, et pour l'équivalent de l'iode, en retranchant du nombre précédent le nombre 39,104, qui représentait l'équivalent du potassium déduit de ses expériences sur la détermination de l'équivalent du chlore, le nombre 126,847.

Dans une seconde série d'expériences, M. de Marignac a déterminé le poids d'iodure d'argent qu'on obtient avec un poids donné d'argent.

La moyenne des déterminations du poids équivalent de l'iodure d'argent a été de 234,848, et en retranchant de ce nombre l'équivalent de l'argent 107,976, on obtenait pour poids équivalent de l'iode 126,872.

M. Dumas (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), LV, p. 165) a transformé, comme l'avait fait Berzélius, le chlorure d'argent en iodure. En prenant comme équivalent de l'argent le nombre 108, pour équivalent de chlore 35,5, le poids équivalent de l'iodure d'argent s'est trouvé fixé à 235,01, ce qui donne pour l'iode le nombre 127,01.

Ces déterminations de M. de Marignac et de M. Dumas conduisent à un nombre voisin de 127. C'est le nombre que l'on admet généralement comme équivalent de l'iode. Mais ce nombre se trouve déduit des expériences, en admettant pour les équivalents du chlore, de l'argent et du potassium, des nombres qui bien que déterminés avec le plus grand soin, diffèrent sensiblement d'un expérimentateur à l'autre. Le rapport de 127 à 108 des équivalents de l'iode et de l'argent n'a pas été admis par M. Stas, qui a repris la détermination de l'équivalent de l'iode (*Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, XXXV, p. 122, 1865).

1° *Transformation de l'argent en iodure d'argent.* — De l'argent pur, provenant de la réduction du chlorure par le sucre de lait et la potasse pure, affiné au gaz tonnant, a été dissous dans l'acide azotique dilué, puis ramené à l'état de sulfate et précipité par l'acide iodhydrique obtenu à l'aide d'iode pur dissous dans une solution faible d'acide sulfureux. Cette solution d'acide iodhydrique était obtenue en versant, à l'instant même où l'on voulait s'en servir, de l'acide sulfureux très dilué sur un poids connu d'iode suspendu dans de l'eau glacée. Il est important d'opérer à très basse température, de prendre de l'acide sulfureux tout récemment préparé, et de ne pas exagérer la dose d'acide sulfureux au delà du nécessaire; sinon l'acide iodhydrique peut être réduit partiellement avec dépôt de soufre et d'iode, et formation d'un acide polythionique qui transforme les sels solubles d'argent en sulfures. L'iodure divisé pour l'agitation, décanté, lavé à 60° puis à 90° avec de l'eau pure, décanté de nouveau, a été séché à l'étuve à 100°, puis porté à sa température de fusion.

On a déduit ainsi que 100,000 d'argent produisent en iodure d'argent 217,556. Des déterminations antérieures, faites sensiblement de la même manière, avaient donné 217,529; on a donc en moyenne, pour 100 d'argent, 217,5325 d'iodure argentique.

Dans une autre série d'expériences, M. Stas a déterminé directement le rapport entre les poids d'iode et d'argent entrant dans la composition de l'iodure :

100 d'argent correspondaient à 117,5371.

D'après le poids d'iodure d'argent recueilli,

100 d'argent correspondaient à 117,5355,

ce qui donne, pour les poids d'iodure d'argent correspondant à 100 d'argent,

217,5571
217,5535

nombres qui s'accordent avec le nombre trouvé par M. de Marignac :

217,5555.

Tandis que le rapport de 127 à 108 conduit au nombre

217,5950

qui s'écarte très notablement des nombres précédents.

2° *Analyse de l'iodate d'argent*[1]. — On a obtenu en moyenne, par la réduction de l'iodate d'argent, les proportions suivantes d'iodure d'argent, et d'oxygène :

Iodure.	83,0253
Oxygène.	16,9747
	100,0000

Ce qui donne, en rapportant à $6 \times 8 = 48$ d'oxygène, pour le poids moléculaire de l'iodure d'argent,

234,779.

En combinant ce nombre avec les données résultant des synthèses de l'iodure d'argent, on obtient, comme poids atomique

de l'argent	107,928
de l'iode	126,857.

1. L'analyse complète de l'iodate d'argent est une opération d'une délicatesse extrême que nous ne pouvons décrire ici. Nous ne saurions mieux faire que de renvoyer au mémoire de M. Stas cité plus haut.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'IODE

La liste des composés oxygénés de l'iode dont l'étude est faite complètement est loin d'être aussi étendue que celle des composés oxygénés du chlore. Elle se réduit à deux :

Acide iodique anhydre.	IO^5 (I^2O^5)
Acide iodique monohydraté. . .	IO^5,HO (IO^3H)
Acide hyperiodique.	$IO^7,5HO$. ($IO^4H,2H^2O$)

On admet cependant l'existence d'un acide hypoiodeux, ou plutôt la formation d'un hypoiodite, dans les mêmes conditions où nous sommes placés pour obtenir un hypochlorite et un hypobromite.

Millon a décrit, en 1843, un acide hypoiodique IO^4 et un acide un peu moins oxygéné, l'acide sous-hypoiodique I^5O^{19}. Comme Kœmmerer, dans ces dernières années, a décrit un autre oxyde d'iode, de composition un peu différente I^5O^{13}, cette étude demanderait à être reprise.

Millon cherchait à expliquer la formule assez singulière qu'il était amené à donner à l'acide sous-hypoiodique, en admettant que tous les composés oxygénés de l'iode pouvaient être considérés comme des combinaisons d'un acide hyperiodique anhydre et d'un acide iodeux IO^3, envisagé lui-même comme un produit de substitution de l'iode à l'oxygène dans l'acide hyperiodique :

Acide hyperiodique.	IO^7
Acide iodeux.	$IO^6,I = 2IO^3$
Acide iodique.	$2IO^5 = IO^7 + IO^3$
Acide hypoiodique.	$4IO^4 = IO^7 + 3IO^3$
Acide sous-hypoiodique.	$I^5O^{19} = IO^7 + 4IO^3$.

L'acide iodeux n'était pas connu de Millon; il peut être considéré comme existant combiné à l'acide acétique anhydre dans l'acétate d'iode

$$3(C^8H^6O^6),2IO^3.$$

Dernièrement, M. Ogier a pu obtenir le composé IO^3 à l'état de liberté.

L'iode et l'oxygène ne se combinent pas directement. Nous ne connaissons la chaleur de formation des composés anhydres que pour l'acide iodique ; la réaction

$$I \text{ gazeux} + O^5 = IO^5 \text{ solide}$$

dégage $+18^{cal},9$. Nous ne connaissons pas les conditions dans lesquelles il faudrait se placer pour obtenir la combinaison directe, et nous devons remarquer de plus que l'acide anhydre est facilement détruit par la chaleur. Mais l'ozone se combine directement avec l'iode, comme l'a constaté Schœnbein.

La formation simultanée des divers composés oxygénés de l'iode a été obtenue par M. Ogier (*Comptes rendus*, LXXXVI, p. 722), en faisant agir l'effluve sur le mélange d'oxygène et de vapeurs d'iode.

Lorsqu'on fait agir l'effluve électrique sur un mélange d'oxygène et d'iode, enfermé dans un tube à effluves de grande dimension et chauffé dans le liquide acidulé qui sert d'électrode, on voit se former rapidement, dans les différentes régions du tube, ces composés oxygénés.

A la partie inférieure du tube, là où la vapeur d'iode se trouve en excès, se dépose de l'acide iodeux. Au-dessus est une couche jaune citron, qui n'est autre que l'acide hypoiodique. Enfin, à la partie supérieure, à la base de l'espace annulaire, se dépose l'acide iodique.

L'espace annulaire est tapissé d'une mince couche blanche, constituée par de l'acide hyperiodique anhydre.

Il est même possible que, dans ces circonstances, cette limite d'oxydation ait été dépassée, comme quelques essais tendraient à l'établir ; mais on dispose, dans les expériences de ce genre, de si petites quantités de matière, que ce fait n'a pu être avancé avec certitude.

L'iode et l'oxygène se combinent encore pour donner de l'acide iodique dans une circonstance intéressante signalée par M. Salet.

Lorsqu'on volatilise de l'iode dans la flamme de l'hydrogène, cette flamme prend une coloration verte et donne un spectre particulier qui ne doit pas être attribué à l'iode libre. M. Salet a constaté dans ces circonstances la formation d'acide iodique *Comptes rendus*, LXXX, p. 884. 1875).

Pour recueillir l'acide iodique et le caractériser nettement par ses réactifs ordinaires, M. Salet opère de la façon suivante : l'hydrogène, mêlé à une petite quantité de gaz iodhydrique, brûle à l'extrémité d'un ajutage en platine. L'eau formée est condensée à la surface extérieure d'un petit serpentin en platine parcouru par un courant d'eau froide qui enveloppe la flamme, et le liquide est recueilli à la partie inférieure. Ce serpentin fonctionne comme le tube *chaud et froid* de H. Sainte-Claire Deville, et les composés gazeux, qui ont pris naissance à la température élevée de la flamme, se trouvent ainsi brusquement refroidis et soustraits à l'action décomposante ultérieure de la chaleur. Pour caractériser l'acide iodique, le liquide condensé est agité avec un globule de mercure, puis additionné d'empois d'amidon et enfin d'acide sulfureux en très petite quantité ; la liqueur bleuit au bout d'un instant. L'évaporation de 50 grammes d'eau ainsi formée a fourni $0^{gr},067$ d'acide iodique, qu'on a transformé en iodate d'argent et en iodure par calcination.

L'acide iodique qui commence à se décomposer à 300° peut donc se former à une température supérieure à celle de sa décomposition. Ce fait a déjà été constaté pour l'eau oxygénée par M. Salet, en employant le même dispositif expérimental ; l'ozone, dans les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, prend naissance à 1400° dans le tube *chaud et froid*.

ACIDE HYPOIODEUX

L'iode se comporte-t-il vis-à-vis des solutions alcalines étendues comme le chlore et le brome ? Lorsqu'on ajoute de l'iode à une solution alcaline, il se forme un iodate et un iodure

$$6(KO,HO) + 6I = KO,IO^5 + 5KI + 6HO.$$

Certains faits cependant tendent à prouver qu'il se forme tout d'abord, dans une solution de potasse étendue, un composé oxygéné inférieur de l'iode qu'il est tout naturel de rapprocher dès lors de l'acide hypochloreux,

$$2I + 2(KO,HO) = KO,IO + KI + 2HO.$$

En dissolvant de l'iode dans une solution étendue de potasse, avec le concours d'un écraseur, M. Berthelot (*Comptes rendus*, LXXXIV, p. 734) a constaté que deux phénomènes thermiques se succédaient rapidement. Pendant la première minute, on observe un abaissement de température de $-0°,3$ lorsqu'on dissout, par exemple, 31 grammes d'iode dans 500 centimètres cubes d'une solution renfermant un demi-équivalent de potasse par litre. Mais le thermomètre remonte aussitôt, et la totalité de l'iode entre en dissolution. Quand on ajoute de l'iode à la solution alcaline par fractions successives, chaque addition d'iode donne lieu au même phénomène : un abaissement de température suivi d'un réchauffement.

L'acide hypoiodeux qui semble se former dans cette réaction serait donc moins stable encore que l'acide hypobromeux.

Lorsqu'on dissout de l'iode dans une solution alcaline étendue, le liquide prend au premier moment une couleur jaune safran ; il bleuit l'amidon, et jouit des propriétés décolorantes des hypochlorites et des hypobromites. Le liquide dégage de l'oxygène au contact de l'eau oxygénée. Une solution d'iodure de potassium, au contact d'une dissolution d'hypochlorite alcalin, donne immédiatement la même réaction. (Schœnbein : *Journal für praktisch. Chem.*, LXXXIV, p. 385.)

ACIDE IODEUX

IO^3

FORMATION.

L'acide iodeux prend naissance dans l'oxydation de l'iode par l'ozone ; mais comme le produit ultime de l'oxydation est l'acide iodique anhydre, il y a quelques difficultés à isoler l'acide iodeux.

M. Ogier (*Comptes rendus*, LXXXV, p. 957) y est parvenu de la manière suivante :

Un courant assez rapide d'ozone était amené au fond d'un ballon contenant de l'iode maintenu à une température de 40 ou 50 degrés. L'ozone étant détruit immédiatement au contact de la vapeur d'iode, les particules solides formées étaient entraînées avec l'excès d'oxygène par une tubulure latérale. Une série de tubes de verre étroits, contenant des spirales de platine, servaient à briser le courant gazeux et à arrêter les particules solides d'une extrême ténuité. Quand toutes les parties de l'appareil sont bien sèches et que le courant d'oxygène est convenablement réglé, on arrive à recueillir en quelques heures 50 à 60 milligrammes de matière.

PROPRIÉTÉS.

Le produit ainsi obtenu est une poudre d'un jaune clair, très légère. L'eau le décompose et l'on voit apparaître de l'iode ; à l'air humide il disparaît très rapidement en se réduisant à un très petit volume relativement à son volume primitif, et, par suite de cette transformation, l'augmentation de poids s'élève jusqu'à 23 pour 100 ; il se forme ainsi un liquide sirupeux qu'un excès d'eau décompose en iode libre et acide iodique dissous

$$5IO^3 = 3\dot{I}O^5 + I^2.$$

L'acide iodeux se détruit brusquement quand on le chauffe à 125°-130°, en dégageant de l'iode et de l'oxygène, mais en laissant toujours un résidu d'acide iodique qui se détruit à son tour à une température plus élevée. Le produit brut doit donc être considéré comme un mélange d'acide iodique et d'un composé oxygéné inférieur de l'iode, l'acide iodeux. En décomposant en effet le produit primitif par une application ménagée de la chaleur, et dosant l'oxygène et l'iode dégagés, on trouve que ces éléments sont dans le rapport de 1 équivalent d'iode pour 3 d'oxygène :

	I	II	III
Iode	0,190	0,221	0,247
Oxygène.	0,036	0,040	0,047
Rapport de l'iode à l'oxygène.	5,27	5,52	5,25
Rapport calculé.		5,29	

ACIDE HYPOIODIQUE

PRÉPARATION.

L'acide hypoiodique se forme, suivant Millon (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), p. 336-353 ; 1844), par désoxydation partielle de l'acide iodique en présence de

l'acide sulfurique. Dans cette réaction H. Davy avait signalé la formation d'un composé jaune qu'il considérait comme une combinaison des deux acides.

A une température voisine de son point d'ébullition, l'acide sulfurique dissout l'acide iodique dans la proportion de $\frac{1}{5}$ en poids. Si après la dissolution de l'acide iodique on continue de chauffer le creuset de platine dans lequel s'effectue la réaction, il se dégage de l'oxygène, et le liquide se colore fortement en jaune. Mais en poursuivant l'action de la chaleur on finirait par obtenir un dégagement de vapeurs d'iode.

En examinant les diverses phases de la réaction, Millon a constaté la formation de diverses combinaisons d'acide sulfurique et d'acide iodique et de deux acides auxquels il a donné les noms d'acide hypoiodique IO^4 et sous-hypoiodique I^5O^{19}.

Lorsque, après avoir saturé d'acide iodique l'acide sulfurique, porté préalablement à une température voisine de sa température d'ébullition, on laisse refroidir, avant qu'il se dégage de l'oxygène, il se forme peu à peu au fond du liquide abandonné sous une cloche à l'abri de l'humidité un produit solide blanc auquel Millon attribue la composition

$$5SO^3,HO + IO^5,HO.$$

Si l'on chauffe la dissolution d'acide iodique dans l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il se dégage de l'oxygène, il se forme au sein de l'acide sulfurique bouillant un dépôt abondant de lamelles que l'on peut séparer par décantation. Elles sont d'une couleur jaune de soufre, et doivent être séchées sur une brique à l'abri de l'humidité. Pour un premier produit formé alors que quelques bulles à peine d'oxygène s'étaient dégagées, Millon a trouvé, comme composition,

$$4IO^5 + IO^4 + SO^3,HO.$$

En maintenant un peu plus longtemps le dégagement d'oxygène, la composition du produit obtenu correspond à

$$2IO^5 + IO^4 + SO^3,HO.$$

Ces deux matières se décomposent, au contact de l'air humide et de l'alcool, en acide sulfurique, acide iodique et iode.

Lorsqu'on dégage l'oxygène pendant 20 à 25 minutes, tout en évitant le dégagement de vapeurs d'iode, ou bien en s'arrêtant aussitôt qu'elles apparaissent, ou bien en volatilisant une assez forte proportion d'iode, on obtient différents produits. C'est ainsi que Millon aurait obtenu les combinaisons

$$IO^4 + 2(SO^3,HO)$$

ou des combinaisons de IO^4 avec des proportions décroissantes d'acide sulfurique, tant qu'il n'y a pas de dégagement de vapeur d'iode, et enfin

$$I^5O^{19} + 10(SO^3,HO)$$

ou des produits renfermant des proportions décroissantes d'acide sulfurique lorsque l'iode se dégage en vapeurs et qu'on prolonge l'action de la chaleur.

Il est bien difficile d'admettre l'existence de tant de combinaisons différentes, et

rien ne prouve qu'on n'ait pas affaire à des mélanges de composés, qu'il reste d'ailleurs à déterminer, lorsqu'on arrête l'opération à telle ou telle phase.

Millon retirait l'acide hypoiodique des produits de composition $IO^4 + SO^3HO$ ou des derniers dépôts de composition analogue dans lesquels la proportion d'acide sulfurique est moindre, en égouttant ces produits dans une atmosphère sèche et les abandonnant ensuite dans l'air humide, pendant un jour ou deux. L'acide sulfurique s'hydrate, IO^4 se détruit en partie en iode et acide iodique ; une partie seule reste inaltérée. On lave à l'eau et à l'alcool pour séparer le composé de l'excès d'iode et d'acide iodique. L'acide hypoiodique retient toujours une petite quantité d'acide sulfurique.

Pour préparer abondamment l'acide hypoiodique il est préférable, d'après Millon, de décomposer par la chaleur entre 130 et 150 degrés le produit qu'il a appelé acide sous-hypoiodique I^5O^{19}, que l'on maintient au bain d'alliage durant une heure ou deux. Il se dégage une petite quantité d'iode

$$4\,I^5O^{19} = 19\,IO^4 + I.$$

On purifie le produit en le lavant à l'eau et à l'alcool.

L'étude de l'action exercée par l'acide nitrique sur l'iode a conduit également Millon à la préparation de l'acide hypoiodique.

Lorsque l'acide nitrique contient moins de 2 équivalents d'eau et ne renferme pas de produits nitreux, l'oxydation de l'iode peut être obtenue à froid. L'acide nitrique doit être séparé avec soin de l'acide sulfurique qu'il renferme fréquemment.

On introduit 10 à 15 grammes d'iode dans un mortier de verre, puis on y verse 120 à 150 grammes d'acide nitrique monohydraté, en écrasant le mélange avec un pilon. L'iode se transforme rapidement en une poudre jaune volumineuse. Si tout l'iode n'a pas disparu, on décante et on ajoute une nouvelle quantité d'acide.

La poudre jaune est une combinaison d'acide nitrique, d'iode et d'oxygène. Elle se détruit au contact de l'eau en donnant les acides nitrique et iodique et un dépôt d'iode. La chaleur lui fait subir la même transformation et, si l'action de l'acide nitrique était prolongée, elle se transformerait intégralement en acide iodique.

Pour isoler l'acide hypoiodique, on égoutte dans un entonnoir effilé la poudre jaune ; puis on l'abandonne à l'air sur une brique, enfin, dès qu'il ne se dégage plus d'acide nitrique sous une cloche en présence de la chaux vive, la poudre sèche est lavée avec de l'eau et avec de l'alcool faible pour enlever l'acide iodique et l'iode interposés : les 10 ou 15 grammes d'iode employés dans la réaction ne donnent jamais plus de 1 gramme à 1 gramme 1/2 d'acide hypoiodique. Ce procédé est donc moins avantageux que celui que nous avons indiqué en premier.

Enfin nous rappellerons que M. Ogier a signalé la formation de l'acide hypoiodique lorsque l'oxygène et la vapeur d'iode sont soumises à l'action de l'effluve.

PROPRIÉTÉS.

Millon décrit l'acide hypoiodique comme une poudre amorphe d'un jaune plus ou moins vif. La lumière ne l'altère qu'avec une extrême lenteur. Il n'est pas hygrométrique et peut être conservé dans un air sec ou humide sans altération.

Il se détruit vers 170°-180° en donnant de l'iode et de l'acide iodique ; l'eau bouillante produit le même effet, mais il est insoluble et inaltérable dans l'eau froide. Il est également insoluble dans l'alcool.

L'acide nitrique froid est sans action, mais à chaud il le transforme en iode et en acide iodique.

L'acide sulfurique le dissout à chaud et laisse déposer par refroidissement le composé :

$$IO^4 + 2SO^3,HO.$$

L'acide chlorhydrique concentré donne du chlore, du chlorure d'iode. Les solutions aqueuses des alcalis détruisent l'acide hypoiodique ; il se forme des iodates et de l'iode qui réagit sur l'excès d'alcali pour donner de nouveau des iodates ou des hypoiodites. Si la potasse et la soude sont employées en solution alcoolique, l'acide hypoiodique devient rouge foncé au contact de la dissolution ; il semble se produire ici une combinaison éphémère d'alcali et d'acide hypoiodique, un hypoiodate (?), que l'excès d'alcool détruit.

COMPOSITION.

La composition a été déterminée par Millon, en introduisant un poids déterminé de la substance au fond d'un tube de verre d'une longueur de 25 à 30 centimètres. Après avoir disposé un tampon d'amiante au-dessus de la matière, on ajoute une colonne de 5 à 6 centimètres de chaux pure, et on achève de remplir le tube avec de l'amiante. Puis le tube est taré. On fixe un tube de dégagement à l'extrémité du tube, de façon à recueillir le gaz oxygène sur la cuve à mercure. On chauffe, l'iode se fixe sur la chaux et l'oxygène se dégage. La perte du poids du tube donne l'oxygène dégagé, et ce poids peut être comparé au volume gazeux recueilli.

I. Acide hypoiodique obtenu par l'acide nitrique.

II. Acide résultant de la décomposition par l'eau du composé

$$IO^4 + 2SO^3,HO$$

III. Acide résultant de la décomposition par la chaleur de l'acide sous-hypoiodique.

	I	II	III	Calculé.
Perte en oxygène pour 100 . . .	20,48	20,20	19,77	20,20
	20,07		19,98	

ACIDES SOUS-HYPOIODIQUES.

En étudiant l'action exercée sur l'acide iodique par l'acide sulfurique bouillant, et n'arrêtant l'opération que lorsque les vapeurs d'iode se dégagent, Millon a obtenu un composé complexe auquel il attribue la formule

$$I^5O^{19} + 10(SO^3,HO).$$

C'est ce composé I^5O^{19} que Millon a appelé acide sous-hypoiodique, et qu'il retirait

de sa combinaison sulfurique exactement de la même façon que l'acide hypoiodique du composé sulfurique correspondant.

La couleur est d'un jaune plus ocreux que celle de l'acide hypoiodique; l'eau froide l'altère lentement; l'eau bouillante, l'acide nitrique chaud le transforment en iode et acide iodique. Nous avons vu qu'une température de 130° à 150° le transformait en acide hypoiodique.

Les alcalis en solution alcoolique lui communiquent une teinte violacée différente de celle que prend l'acide hypoiodique dans les mêmes circonstances.

La composition de l'acide hypoiodique a été déterminée par la même méthode que celle de l'acide iodique.

La perte d'oxygène a été trouvée égale, en centièmes, à

$$19{,}15 - 19{,}27;$$

à la formule I^5O^{19} correspondrait une perte en oxygène égale à 19,37 pour 100.

Kœmmerer (*Journal für praktische Chemie*, LXXXIII, p. 81) a obtenu et décrit un composé voisin du précédent, un autre acide sous-hypoiodique auquel il attribue la formule I^5O^{15}.

On sait que l'acide sulfureux réduit l'acide iodique. Lorsqu'on fait agir l'acide sulfureux sec sur l'acide iodique anhydre, il se dépose de l'iode, puis il se forme une combinaison d'acide sulfurique anhydre et d'acide iodique. En prolongeant l'action de l'acide sulfureux, on obtient une masse poisseuse qui, exposée à l'air humide, abandonne une poudre brune qui serait le composé I^5O^{15}.

ACIDE IODIQUE

IO^5.

HISTORIQUE.

L'acide iodique a été découvert, en 1813, presque simultanément par *Gay-Lussac* et *Davy*. En 1814, *Davy* fit connaître quelques propriétés et certaines réactions de cet acide, mais ses résultats furent en partie contredits plus tard (1832) par *Sérullas*, et cela tient à ce que Davy n'avait pas le moyen de préparer l'acide à l'état de pureté.

Sérullas prépara l'acide iodique, en quantité assez notable, en décomposant l'iodate de soude par l'acide hydrofluosilicique.

En 1843, *Millon* décomposa le chlorate de potasse par l'iode, en présence d'une petite quantité d'acide azotique, et transforma l'iodate de potasse ainsi obtenu en iodate de baryte dont il mit l'acide en liberté par l'acide sulfurique. Il exposa aussi quelques propriétés de l'acide et de ses sels.

Rammelsberg a fait une étude détaillée des iodates. Mais, comme un certain nombre de points restaient obscurs ou contradictoires dans ces différents travaux, M. *Ditte* reprit complètement cette étude en 1870.

L'acide iodique existe anhydre ou hydraté.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ACIDE ANHYDRE.

L'acide iodique anhydre est, d'après Davy, un corps solide, blanc, demi-transparent, plus dense que l'acide sulfurique, décomposable, vers la température de l'ébullition de l'huile d'olive, en iode et oxygène. Il est soluble dans l'eau, détone avec les matières inflammables, oxyde tous les métaux (même l'or et le platine). Le charbon, le soufre, la résine, le sucre et les métaux facilement oxydables, réduits en poudre fine, s'emparent de son oxygène avec détonation et production de chaleur. Gay-Lussac l'a décomposé par l'électricité. Le phosphore et ses oxydes, l'acide sulfureux s'oxydent à ses dépens. Il décompose l'acide sulfhydrique. Millon l'obtint en maintenant à 170° l'acide hydraté. Sa composition répond à IO^5. C'est le moyen employé aussi par M. *Ditte*, qui n'a pu l'obtenir directement et complètement anhydre par d'autres moyens.

L'acide anhydre est très soluble dans l'eau, qui en dissout le double de son poids. Les acides concentrés le dissolvent aussi, mais toujours beaucoup plus à la température d'ébullition qu'à froid; quand l'acide se refroidit, l'acide iodique se dépose en partie à l'état d'hydrate. L'acide iodique anhydre est peu soluble dans l'alcool concentré; il est insoluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et les essences hydrocarbonées. Vers 300°, il se décompose en iode et oxygène.

M. *Ditte* s'est servi de l'insolubilité dans les composés hydrocarburés pour déterminer le coefficient de dilatation et la densité de l'acide iodique, en employant l'essence de térébenthine.

Il a trouvé que :

La densité de l'acide iodique par rapport à l'eau à	0° est 5,037
— — — —	51° est 5,020

Le coefficient de dilatation entre 0° et 51° est 0,000066.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ACIDE ANHYDRE.

L'hydrogène, à la *pression ordinaire*, n'attaque l'acide iodique ni à froid ni à chaud.

En tube scellé, au contraire, l'acide est décomposé par l'hydrogène lorsqu'on augmente la pression jusqu'à 1 atm., 9, en chauffant vers 250°.

La mousse de platine, en présence de l'hydrogène, agit comme le ferait une augmentation de pression.

On peut distiller le brome sur l'acide iodique sans produire aucune réaction, et, si l'on chauffe cet acide dans un courant de cyanogène jusqu'à le décomposer, de

l'iodure de cyanogène se sublime, tandis que le mélange d'oxygène et de cyanogène restant s'enflamme et détone en produisant la rupture de l'appareil.

L'oxyde de carbone est sans action à froid, mais si l'on chauffe légèrement avec une lampe un des points de la masse, l'iode iodique est réduit. Si le courant de gaz est rapide, une fois la décomposition commencée, elle continue d'elle-même lorsqu'on cesse de chauffer, et cela d'autant plus vivement que le courant est plus rapide.

L'acide sulfureux est sans action à froid, mais la réaction est déterminée par l'échauffement de l'acide iodique ; des fumées blanches d'acide sulfurique anhydre prennent naissance et de l'iode se sépare.

M. Wach dit que l'acide sulfurique anhydre, mis en contact avec un excès d'iode, semble se combiner avec lui et se transformer en une masse brune, visqueuse. Avec 1 partie d'iode et 10 d'acide, on obtient un produit cristallin d'un beau vert, qui se liquéfie à 30°, et, par la distillation, abandonne tout l'acide qu'il contient.

Mais la matière brune n'est qu'un mélange qui se fait en toutes proportions ; il n'y a pas combinaison entre les deux corps (iode et acide sulfurique anhydre), la matière brune ne se produisant pas quand les éléments mis en présence sont parfaitement privés d'eau (Ditte).

Les composés oxygénés de l'azote n'agissent, ni à froid ni à chaud, sur l'acide iodique.

L'hydrogène sulfuré agit immédiatement à froid, et l'acide iodique est coloré en brun par la mise en liberté de l'iode. La décomposition est complète, et il y a dégagement de chaleur et quelquefois de lumière.

Entre l'acide chlorhydrique gazeux et l'acide iodique anhydre la réaction est très énergique à froid; elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. Une réaction très énergique se produit avec dégagement de chaleur, les deux corps mis en présence se décomposent mutuellement : il se forme de l'eau et du perchlorure d'iode.

Le gaz ammoniac n'agit pas à froid, mais, en échauffant légèrement l'acide iodique, on détermine une réaction très vive qui se continue d'elle-même, grâce au dégagement considérable de chaleur qui se produit en même temps : on obtient de l'eau, de l'iode et de l'azote.

HYDRATES D'ACIDE IODIQUE.

Davy, le premier, regarda l'acide iodique comme susceptible de se combiner avec l'eau en quantité définie ; en effet, la dissolution de l'acide anhydre dans l'eau peut être ramenée à l'état sirupeux, et perdre complètement son eau sans qu'il soit décomposé.

Suivant Gay-Lussac, au contraire, la dissolution évaporée se décomposait en iode et oxygène, vers 200°. Il dit que la lumière n'altère pas l'acide hydraté.

C'est Millon qui établit, en 1843, que l'acide iodique peut exister anhydre ou hydraté. L'acide, qui se dépose en croûtes cristallines d'une solution aqueuse pure ou en cristaux distincts d'une solution acide, est un monohydrate IO^5,HO. Cet

hydrate est décomposé peu à peu par la chaleur. A 130° se formerait l'hydrate $3IO^5,HO$, puis, à 170°, l'acide est complètement déshydraté. L'alcool à 35 degrés Baumé dissout la moitié de son poids d'acide monohydraté ; l'acide anhydre s'y dissout assez bien, tandis que l'hydrate $3IO^5,HO$ y est à peu près insoluble, même à l'ébullition.

M. Ditte a montré qu'il n'existait qu'un seul hydrate d'acide iodique, l'acide monohydraté.

La perte d'eau se fait graduellement et d'une façon continue, sans présenter d'arrêt à 130°, pour donner un composé qui correspond à la formule $3IO^5,HO$.

M. Ditte a trouvé que toute l'eau de l'acide iodique hydraté peut être chassée à la température de 130°, et que cette perte d'eau, quand elle s'effectue à une température plus élevée, ne présente pas d'arrêt entre 130 et 170 degrés, contrairement à ce qu'avait trouvé Millon.

L'hydrate $3IO^5,HO$ n'existe donc pas et l'acide iodique ne forme qu'un hydrate (IO^5,HO); M. Ditte s'est appuyé, pour arriver à cette conclusion, sur ce que la tension de la vapeur d'eau, qui s'échappe d'un mélange d'acide iodique monohydraté et d'acide anhydre, était constante pour une température constante elle-même, quelle que fût la proportion d'acide hydraté que renfermât le mélange.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ACIDE MONOHYDRATÉ.

IO^5,HO.

L'acide iodique monohydraté est un corps solide, incolore, transparent, formé de cristaux très nets dérivant d'un prisme rhomboïdal droit et décrits par MM. Rammelsberg, Schabus et Marignac, soluble, sans variation sensible de température, dans la moitié de son poids d'eau, à la température ordinaire. Cette dissolution est incolore, visqueuse, d'une densité de 2,842 à 12°,5. Son ébullition commence à 104° sous la pression de 760 millimètres, et laisse déposer de l'acide monohydraté en masse blanche. Si l'on refroidit rapidement la dissolution indiquée plus haut, elle se prend en une masse blanche, pâteuse, non cristallisée, tandis que, évaporée lentement à 40° ou 45°, elle dépose des cristaux volumineux, surtout si l'on opère sur une masse considérable d'acide. Ces cristaux, souvent opalins, le sont toujours quand la dissolution, assez difficile à filtrer, n'est pas parfaitement transparente. La chaleur les décompose en eau et en acide anhydre.

L'alcool absolu ne dissout que très peu d'acide monohydraté : quand il est étendu, il dissout l'acide d'autant plus facilement que la proportion d'eau est plus grande. Du reste, quel que soit son degré de concentration, l'alcool mis en présence de l'acide iodique, à la température ordinaire, s'altère rapidement, il s'oxyde et il se forme de l'éther acétique.

L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique, les carbures d'hydrogène, ne dissolvant pas l'acide iodique monohydraté, peuvent servir à déterminer sa densité et son coefficient de dilatation, qui sont :

Densité à 0° = 4,869
» 50°,8 = 4,816
coefficient de dilatation entre 0° et 50°,8 = 0,0002242.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ACIDE IODIQUE HYDRATÉ.

Si la dissolution d'acide iodique est concentrée, le phosphore s'oxyde rapidement et il se forme de l'acide phosphorique dissous et de l'iode cristallisé. Si la liqueur est extrêmement diluée, on obtient de l'acide phosphorique, du phosphore qui reste en excès, et de l'acide iodhydrique.

Le phosphore rouge met de l'iode en liberté et se transforme en acide phosphorique.

L'arsenic *pulvérisé* agit immédiatement sur la dissolution d'acide iodique, il y a dégagement de vapeurs d'iode et il se forme de l'acide arsénique.

L'arsenic en gros fragments agit moins énergiquement, l'action ne commence qu'entre 25° et 30°, de l'iode se sépare et il se forme de l'acide arsénieux, qui se rassemble en poudre blanche au fond du vase, et on retrouve de l'arsenic en excès.

Les différentes variétés de carbone, excepté le diamant, s'oxydent avec production d'acide carbonique et mise en liberté d'iode. La décomposition a lieu au-dessous de 260°. Il n'y a de différence que dans la rapidité de l'attaque et la température à laquelle elle a lieu.

Le bore amorphe (vers 40°) ou cristallisé (vers 200°) se change en acide borique.

Le silicium se transforme en silice à une température plus élevée que celle de l'oxydation du bore ; cela se comprend quand on considère que MM. L. Troost et Hautefeuille ont trouvé que le bore, brûlant dans l'oxygène, dégageait 156,3 calories, et le silicium 211,1 calories, quand il est cristallisé, et 219,2 à l'état amorphe.

Le soufre, à froid ou dans la solution bouillante, n'agit pas sur l'acide iodique ; mais à 150°, en tube scellé, il se forme de l'acide sulfurique, et de l'iode se dépose en culot.

Le sélénium n'agit qu'à 200°, en tube scellé, et il se forme de l'acide sélénieux pendant que l'iode se dépose comme dans le cas du soufre.

Action des métaux. — Les métaux alcalins agissent énergiquement sur une dissolution concentrée d'acide iodique.

Le magnésium agit immédiatement à froid, et d'autant plus rapidement que la dissolution est plus concentrée.

Pour l'aluminium, l'action est moins énergique.

Le bismuth ne produit rien à froid ; à chaud il est attaqué lentement et se recouvre d'iodate de bismuth.

Le plomb et l'étain ne donnent rien.

Le zinc et le cadmium ne sont dissous que lentement à froid, et plus rapidement à 100° ; de l'hydrogène se dégage.

La dissolution du fer se fait bien à chaud, même lorsque la proportion d'acide iodique est faible.

Le cuivre se recouvre lentement, à froid, d'un dépôt d'iodate de sous-oxyde de cuivre, que l'ébullition transforme en iodate de protoxyde de cuivre, et de l'iode est mis en liberté.

Le mercure donne, à chaud, de l'iodate de mercure mélangé d'iodure.

L'argent n'a qu'une action lente sur la dissolution froide ou chaude; le résultat définitif est de l'iodate d'argent et de l'iode.

Avec l'or et le platine, rien.

Action des acides. — Les acides qui ne décomposent pas l'acide iodique agissent tous sur lui de la même manière; ils donnent, étendus ou concentrés, de l'acide iodique monohydraté; un courant d'acide chlorhydrique sec, passant dans une solution d'acide iodique, donne de l'eau et du trichlorure d'iode.

Davy avait admis que l'acide iodique pouvait se combiner avec les acides sulfurique, azotique, phosphorique. C'est ainsi que l'acide sulfurique précipitait l'acide iodique de ses dissolutions. En dissolvant l'acide iodique dans l'acide sulfurique, sans qu'il y ait dégagement d'oxygène, Millon obtenait par refroidissement un composé $3(SO^3,HO)IO^5,HO$. Avec de l'acide sulfurique à 3 équivalents d'eau, il obtenait le composé $3(SO^3,3HO)IO^5,HO$; enfin, avec de l'acide à 5 équivalents d'eau il obtenait l'hydrate $3IO^5,HO$. Toutes ces combinaisons n'existent pas, et les cristaux obtenus, quelle que soit leur apparence, sont formés d'acide monohydraté. L'acide azotique et l'acide phosphorique dissolvent aussi purement et simplement l'acide iodique, qu'ils laissent déposer, par refroidissement, ou précipitent de sa solution aqueuse, sans altération (Ditte).

L'oxyde de carbone est transformé en acide carbonique.

L'hydrogène sulfuré produit une action vive accompagnée d'un dégagement de lumière.

L'acétylène forme de l'acide carbonique et un peu d'acide acétique transformé, par l'acide iodique en excès, en acide carbonique.

Action des autres corps. — Les oxydes sont généralement attaqués, ceux qui sont anhydres moins vivement que ceux qui sont hydratés.

Les sulfures sont généralement oxydés.

Les bromures et iodures donnent, dans une solution concentrée d'acide iodique, et à froid, de l'iode ou du brome et un iodate alcalin qui se dépose en partie.

Les cyanures, sauf ceux d'argent et de mercure, donnent à froid un dégagement d'acide cyanhydrique, et il se produit un iodate.

CHALEUR DE FORMATION.

Pour déterminer la chaleur de formation de l'acide iodique à partir des éléments, M. Berthelot (*Comptes rendus*, LXXXIV, p. 734) a dissous l'iode dans une solution alcaline étendue : cette dissolution est accompagnée d'une absorption de chaleur :

$$6\,I \text{ solide} + 6KO \text{ dissous} = 5KI \text{ diss.} + IO^6K \text{ diss.} \quad - 0^{cal},6.$$

On a, d'autre part,

$$IO^6H \text{ diss.} + KO \text{ diss.} = IO^6K \text{ diss.} \qquad + 14^{cal},50.$$

La dissolution IO^6H cristallisée dans 45 parties d'eau à 12° a donné — $2^{cal},67$ (—2,24 Ditte; —2,17 Thomsen). La dissolution de l'acide anhydre dans 45 parties d'eau à +12° a donné —0,81 (—0,95 Ditte; — 0,89 Thomsen).

On tire de ces données

I solide + O^5 + eau = IO^5,HO étendu	+ $22^{cal},6$
I solide + O^5 = IO^5 anhydre	+ $25^{cal},4$
I gaz. + O^5 = IO^5 solide	+ $18^{cal},9$
I solide + O^6 + H + eau = IO^6H dissous	+ $57^{cal},1$
I solide + O^6 + H = IO^6H cristallisé	+ $1^{cal},15$
IO^5 solide + HO solide = IO^6H cristallisé	+ $59^{cal},8$

CIRCONSTANCES DE FORMATION.

I. *Oxydation de l'iode par l'ozone.* — L'iode et l'oxygène sont sans action l'un sur l'autre à toutes les températures. Mais il n'en est pas de même de l'ozone. Schönbein a constaté en effet que l'iode est oxydé par l'ozone, et le produit ultime de l'oxydation est une matière blanche ou jaunâtre, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau sans décomposition apparente; c'est de l'acide iodique anhydre. Ce résultat a été confirmé récemment par M. Ogier. Ce dernier a obtenu d'ailleurs le même résultat en soumettant à l'action de l'effluve un mélange d'oxygène et de vapeur d'iode.

M. Riche a constaté la formation de l'acide iodique, au pôle positif, en électrolysant une solution aqueuse d'iode ou d'acide iodhydrique (*Comptes rendus*, XLVI, p. 348).

Nous rappellerons également que M. Salet a constaté la formation d'acide iodique dans la combustion de l'hydrogène mêlé d'une petite quantité d'acide iodhydrique.

II. *Oxydation par un composé oxygéné.* — H. Davy oxydait l'iode par l'acide hypochlorique ou l'*euchlorine*. Il faisait passer le gaz obtenu par l'action de 10 parties de chlorate de potasse et 40 parties d'acide chlorhydrique de densité 1,105 sur 4 parties d'iode. Ce dernier absorbait le composé oxygéné du chlore et, en élevant doucement la température, il distillait du chlorure d'iode et il restait de l'acide iodique anhydre.

C'est principalement avec l'acide azotique que la transformation de l'iode en acide iodique est facile à réaliser (Connell).

Le procédé de préparation préconisé par Millon rentre dans cette classe de réactions : transformation du chlorate de potasse en iodate en présence d'une petite quantité d'acide azotique. Nous décrirons plus loin en détail ce mode de préparation. Péan de Saint-Gilles a obtenu, par le permanganate de potasse, la transformation de l'iodure de potassium en iodate

$$2(KO.Mn^2O^7) + KI + 6HO = KO,IO^5 + 2(KO,HO) + 4(MnO^2,HO).$$

III. *Action de l'iode sur une solution alcaline.* — L'iode est absorbé rapidement par les solutions alcalines et donne un iodate et un iodure (Gay-Lussac)

$$6I + 6(KO,HO) = KI + KO,IO^5.$$

Les solutions des alcalis et des alcalino-terreux se comportent de même. Avec l'eau de baryte on obtiendra immédiatement de l'iodate de baryte peu soluble qui pourra être aisément transformé en acide iodique.

L'oxyde de mercure et l'iode, en présence de l'eau, donnent de l'iodate de protoxyde de mercure et de l'iodure de mercure (Colin). L'oxyde d'argent donne, avec la solution alcoolique d'iode, de l'iodure d'argent et de l'iodate d'argent (Sérullas). Avec l'oxyde d'or et l'iode, en présence de l'eau, il se forme de l'acide iodique et l'or est mis en liberté (Colin) :

$$3\,I + 5Au^2O^5 = 3\,IO^5 + 10\,Au.$$

IV. *Action du chlore sur l'iode en présence de l'eau.* — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant de l'iode en suspension, on obtient de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique (Gay-Lussac)

$$I + 5Cl + 6HO = I\,O^5,HO + 5HCl.$$

Mais il faut, pour que tout l'iode soit transformé en acide iodique, que l'eau soit en grand excès. Sinon il pourrait se produire un chlorhydrate de protochlorure d'iode ou même du trichlorure d'iode.

Il se forme également un iodate si l'on fait passer un courant de chlore dans une solution alcaline, en présence de l'iode

$$6(KO,HO) + I + 5Cl = 5KCl + KO,I\,O^5 + 6HO.$$

PRÉPARATION.

On peut obtenir directement l'acide iodique par oxydation de l'iode ou préparer un iodate (iodate de potasse, de baryte) d'où l'on retire l'acide.

I. *Préparation directe de l'acide iodique.* — Connel a indiqué le premier ce mode de préparation. L'acide doit être aussi concentré que possible. Connel prescrit d'introduire dans une cornue 1 partie d'iode avec 5 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,52 (acide monohydraté), et l'on chauffe au bain-marie. Il se dégage de l'acide hypoazotique et l'excès d'acide distille avec un peu d'iode volatilisé. On obtient, avec 4 parties d'iode, 5 parties 1/2 d'acide iodique. On le purifie par cristallisation ou, s'il renferme de l'iode en trop grand excès, par une nouvelle distillation avec de l'acide nitrique.

C'est à ce procédé de préparation que M. Stas (*Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, XXXV, p. 116, 1865) donne la préférence pour obtenir de l'acide pur. L'acide obtenu par l'action de l'acide sulfurique dilué et bouillant sur l'iodate de baryte retient toujours de la baryte, en grande partie à l'état de sulfate. M. Stas opérait sur 4 litres d'acide azotique normal pur auquel il ajoutait le dixième de son poids d'iode. Mais, suivant lui, le poids de l'acide pur produit ne représente pas le quart du poids de l'iode employé. Comme l'acide iodique retient toujours de l'acide azotique, il reprenait par de l'eau le résidu solide jaunâtre qu'on obtient

en évaporant jusqu'à siccité le liquide provenant de l'attaque de l'iode par l'acide azotique fumant. La solution évaporée dans un vase de terre donnait un résidu blanc qui, chauffé jusqu'à 200° et maintenu à cette température, était transformé en anhydride iodique.

L'emploi de l'acide nitrique fumant pour l'oxydation de l'iode n'est pas indispensable. Millon a examiné l'action sur l'iode d'acide azotique de concentrations diverses.

1° L'acide nitrique à 4 équivalents d'eau n'attaque pas l'iode. L'iode s'y dissout par la chaleur en produisant une coloration violette et se dépose par refroidissement. Il y a plus : si l'on dissout de l'acide iodique dans l'aide nitrique ordinaire, le bioxyde d'azote que l'on introduira dans le liquide réduira l'acide iodique.

2° Un acide à 2 ou 3 équivalents d'eau oxyde l'iode à l'aide de la chaleur. L'acide iodique cristallise par refroidissement, et l'on obtiendrait ainsi, suivant Millon, la modification de l'acide à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau, insoluble dans l'alcool,

$$3\,IO^5,HO.$$

Cet acide serait exempt de toute combinaison nitrique.

3° Si l'acide nitrique renferme moins de 2 équivalents d'eau, l'oxydation se produit à la température ordinaire, et c'est en étudiant les produits intermédiaires de cette réaction que Millon a obtenu ses acides hypoiodique et sous-hypoiodique.

On peut préparer directement l'acide iodique en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant de l'iode en suspension. Si le liquide renferme plus de $\frac{1}{10}$ de son poids d'iode, le liquide, lorsque tout l'iode a disparu, conserve une teinte brune ; il s'est formé du chlorhydrate de protochlorure d'iode (ICl,HCl), ou même pour de fortes proportions d'iode ou trichlorure ICl^5 qui se dépose.

M. Schützenberger (*Comptes rendus*, LXXXIV, p. 660) et M. Bornemann (*Deutsche chem. Gesellschaft*) ont étudié cette réaction du chlore sur l'iode en présence de l'eau (Voir *Chlorures d'iode*). Au point de vue particulier qui nous occupe, préparation de l'acide iodique, M. Bornemann a vérifié que si l'on dirige un courant de chlore dans un poids d'eau déterminé tenant en suspension un poids connu d'iode, il ne se sépare de l'acide iodique que si l'on emploie une forte proportion d'iode, au moins 1 partie d'iode pour 1 partie d'eau ; mais la transformation de l'iode en acide iodique n'est pas complète. Avec de plus fortes proportions d'iode, il se séparera du trichlorure d'iode. Mais pour transformer intégralement l'iode en acide iodique, il faut employer au moins 10 parties d'eau pour 1 partie d'iode.

II. *Préparation de l'iodate de potasse.* — L'iodate de potasse peut être obtenu mélangé à de l'iodure lorsqu'on dissout de l'iode dans une solution de potasse

$$6\,I + 6\,(KO,HO) = 5KI + KO,IO^5 + 6HO.$$

Lorsqu'on fait agir l'iode sur une solution concentrée de potasse, à mesure que l'iode se dissout, on obtient un précipité blanc sableux qui fuse sur les charbons et qui se décompose par la chaleur en donnant de l'oxygène et de l'iodure de potassium. Ce précipité est l'iodate de potasse.

Pour préparer l'iodate de potasse, Gay-Lussac prescrivait d'opérer de la façon suivante :

On verse sur l'iode la dissolution alcaline jusqu'à ce que la liqueur cesse d'être colorée ; on évapore ensuite à siccité et on traite la masse par l'alcool. L'iodate n'y est point soluble et se sépare ainsi de l'iodure qui se dissout ; on reprend par l'eau le résidu d'iodate et on le neutralise par l'acide acétique, on évapore de nouveau à sec et on enlève l'acétate formé par l'alcool ; après plusieurs lavages l'iodate est pur.

Mais un procédé plus avantageux, puisque dans la réaction précédente $\frac{1}{6}$ de l'iode seulement est transformé en acide iodique, consiste à décomposer par la chaleur un mélange à poids moléculaires égaux d'iodure et de chlorate de potassium

$$KO,ClO^5 + KI = KO,IO^5 + KCl.$$

Voici comment, d'après M. Stas, cette réaction peut être exécutée.

Le mélange bien desséché a été introduit dans des cornues qui ont été remplies aux deux tiers, et ces cornues ont été disposées dans un bain de sable. On élève la température du bain jusqu'à la température de fusion du chlorate de potasse et un peu au delà, de façon à obtenir un dégagement régulier d'oxygène ; à cet effet, une petite cornue renfermant du chlorate de potasse pur et placée dans le même bain servait de témoin. Les cornues renfermant le mélange de chlorate et d'iodure portaient des tubes de dégagement plongeant dans l'eau, et il a été possible, en ménageant la température comme il a été dit ci-dessus, d'effectuer la transformation complète de l'iodure en iodate sans dégagement d'oxygène, c'est-à-dire sans atteindre la température de décomposition de l'iodate qui est plus élevée que celle du chlorate.

La masse désagrégée par l'eau froide, phorphyrisée, est lessivée à l'eau froide dans un appareil à déplacement jusqu'à ce que toute trace de chlorure soit éliminée. On fait cristalliser le sel par refroidissement brusque d'une solution faite à chaud.

Le procédé le plus rapide de préparation de l'iodate de potasse est celui qui a été indiqué par Millon (*Annales de Chim. et de Phys.* (3), IX, p. 401, 1843).

Dans un ballon de verre on introduit :

Iode	80
Chlorate de potasse	75
Acide nitrique	1
Eau	400

On porte à l'ébullition et on retire le ballon du feu dès que l'iode commence à se dégager. On peut expliquer la réaction de la façon suivante : l'acide nitrique déplace une quantité équivalente d'acide chlorique qui oxyde l'iode et du chlore se dégage. L'acide iodique formé déplace à son tour l'acide chlorique que l'iode réduit et la même réaction se reproduit jusqu'à disparition complète du chlorate

$$KO,ClO^5 + AzO^5,HO + Aq. = KO,AzO^5 + ClO^5,HO + Aq.$$
$$ClO^5,HO + Aq. + I = IO^5,HO + Cl + Aq.$$

En résumé, l'acide azotique sert uniquement à amorcer la réaction et l'on peut, plus simplement, la formuler ainsi :

$$KO, ClO^5 + I = KO, IO^5 + Cl.$$

Pour préparer l'acide iodique, Liebig opérait de la façon suivante.

De l'iode pulvérisé ayant été mis en suspension dans 8 fois son poids d'eau, on faisait passer un courant de chlore jusqu'à ce que la totalité de l'iode eût disparu. Il se produit de l'acide iodique et un chlorhydrate de protochlorure d'iode (HCl,ICl) qui teint le liquide en jaune brun; on sature par du carbonate de soude, il se forme de l'iodate de soude, du chlorure de sodium et une partie de l'iode se précipite. On peut faire passer de nouveau un courant de chlore et saturer une seconde fois par du carbonate de soude et ainsi jusqu'à ce que l'iode ait été transformé intégralement en iodate.

En mélangeant la dissolution ainsi obtenue avec une dissolution de chlorure de baryum, on précipite l'acide iodique à l'état d'iodate de baryte peu soluble à froid.

Transformation de l'iodate de potasse en iodate de baryte. — L'iodate de baryte étant peu soluble à froid, il suffit, pour transformer l'iodate de potasse en iodate de baryte, de mélanger à la dissolution de ce sel une dissolution de nitrate de baryte ou de chlorure de baryum.

Avec les proportions indiquées plus haut pour la préparation de l'iodate à l'aide du chlorate, il suffira de faire dissoudre 90 parties de nitrate de baryte et d'ajouter cette dissolution au liquide provenant de la réaction de l'iode sur le chlorate de potasse, dès que l'iode aura disparu. On obtient ainsi un dépôt abondant d'iodate de baryte qui se rassemble bien et qu'on lave deux ou trois fois par décantation.

Préparation de l'acide iodique. — On fait bouillir de l'iodate de baryte, pendant une demi-heure, avec 40 grammes d'acide sulfurique additionné de 150 grammes d'eau. On filtre pour séparer le sulfate de baryte, on évapore à consistance sirupeuse et l'acide se dépose peu à peu en cristaux volumineux quand on abandonne le liquide à lui-même pendant plusieurs jours à la température ordinaire.

Comme on a dû employer un léger excès d'acide sulfurique pour éviter de laisser de l'iodate de baryte non décomposé, les cristaux d'acide iodique retiennent de l'acide sulfurique. Après les avoir dissous dans l'eau, on évapore à sec, et après avoir pulvérisé l'acide, on le chauffe tant qu'il répand des vapeurs blanches d'acide sulfurique. On redissout le résidu et on le fait cristalliser. Mais, tandis que les cristaux obtenus en premier lieu et souillés d'acide sulfurique étaient nets et volumineux, il se dépose, après purification, des croûtes cristallines.

L'acide ainsi obtenu, quoiqu'on ait pris toutes les précautions indiquées, retient toujours un peu de baryte à l'état de sulfate. Aussi, comme nous l'avons indiqué plus haut, est-il préférable, pour avoir l'acide pur, d'oxyder l'iode par l'acide nitrique.

Pour obtenir l'acide anhydre, il suffit de chauffer l'acide monohydraté entre 170° et 300°. Au-dessus de 300°, l'acide se décomposerait en oxygène et iode.

COMPOSITION.

La composition de l'acide iodique a été déterminée comme celle de l'acide chlorique.

L'iodate de potasse se décompose par la chaleur en oxygène qui se dégage et en iodure de potassium. Soit P le poids d'iodate décomposé et p le poids du résidu ; P-p sera le poids de l'oxygène dégagé. La composition de l'iodure de potassium est connue : l'iode et le potassium y sont combinés dans le rapport de 127 à 39, et par conséquent le poids p du résidu de la calcination de l'iodate contiendra

$$\text{iode} \quad p\,\frac{127}{166}$$

$$\text{potassium} \quad p\,\frac{39}{166}.$$

Ce poids d'iode est tout entier contenu dans l'acide iodique. Le poids de potassium

$$p\,\frac{39}{166}$$

se combine avec un poids d'oxygène égal à $p\,\frac{8}{166}$ d'oxygène. Si l'on retranche ce nombre de P-p, poids total de l'oxygène dégagé, on aura le poids d'oxygène qui entre dans la composition de l'acide iodique supposé anhydre. On trouve ainsi que l'iode et l'oxygène se combinent dans le rapport de 127 à $5 \times 8 = 40$. L'équivalent de l'iode étant 127 et 8 celui de l'oxygène, la formule sera IO^5.

ACIDE HYPERIODIQUE

$IO^7,5HO$

L'acide hyperiodique a été découvert en 1833 par Magnus et Ammermüller (*Ann. de Chim. et de Phys.* (2), LIII, p. 92) et étudié par Langlois (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XXXIV, p. 257).

PROPRIÉTÉS.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques déliquescents, et retient 5 équivalents d'eau qui sont, d'après Langlois, de l'eau de constitution.

Les cristaux fondent à 130° et, vers 200°-210°, perdent toute l'eau et 2 équivalents d'oxygène en se transformant en acide iodique.

Il est peu soluble dans l'alcool concentré et l'éther, la dissolution est cependant plus facile dans l'alcool. Il finit par s'y modifier en passant à l'état d'acide iodique.

L'acide hyperiodique est instantanément réduit par les acides sulfureux, chlorhydrique et sulfhydrique. Il précipite la dissolution de tannin, ce que ne fait pas l'acide iodique ; l'ammoniaque ou la potasse caustique dissolvent le précipité et la liqueur qui en résulte prend une couleur rouge foncé, due à l'oxydation du tannin. L'acide gallique n'est pas précipité par l'acide hyperiodique, mais le phénomène de coloration se produit comme avec le tannin.

Il se comporte à l'égard de la morphine comme l'acide iodique, et la dissolution d'amidon permet de constater la mise en liberté de l'iode.

FORMATION. — PRÉPARATION.

Magnus et Ammermüller prescrivent de dissoudre dans l'eau chaude 1 équivalent d'iodate de soude et 3 équivalents d'hydrate de soude et de faire arriver dans la dissolution un courant de chlore. Il se dépose au bout de quelque temps une poudre blanche qui a comme composition

$$IO^7,2NaO,3HO.$$

La réaction qui donne naissance à ce sel peut être formulée ainsi

$$IO^5,NaO + 3(NaO,HO) + 2Cl = IO^7,2NaO,3HO + 2NaCl.$$

On décante le liquide, on lave le sel, on le dissout dans l'acide nitrique qui doit être exempt de produits nitreux, qui réduiraient l'acide hyperiodique, et on ajoute une dissolution de nitrate d'argent tant qu'il s'y forme un précipité. Ce précipité est jaune rougeâtre et sa composition répond à la formule

$$IO^7,2AgO,3HO.$$

Ce sel se dissout dans l'acide nitrique et la dissolution, évaporée au bain-marie, laisse déposer des cristaux jaune orangé d'un sel acide et anhydre, AgO,IO^7. Ce sel cède à l'eau distillée de l'acide hyperiodique et il reste un résidu ayant la composition du periodate d'argent primitif que l'on peut redissoudre de nouveau dans l'acide nitrique, faire cristalliser, et traiter par l'eau distillée comme précédemment.

On concentre la dissolution d'acide hyperiodique à 100°, sans que l'acide subisse d'altération, mais on doit terminer la concentration dans le vide sec. L'acide cristallise sans mélange d'acide iodique.

Si les proportions indiquées plus haut étaient exactes, on devrait obtenir un équivalent d'hyperiodate de soude, et 2 équivalents de chlorure de sodium devraient rester en dissolution. Langlois a remarqué qu'il restait toujours un excès d'iodate de soude, la moitié environ de la quantité employée, et il indique, comme proportions les plus convenables, parties égales en poids de soude et d'iodate. Il ajoutait l'iodate de soude à la dissolution de soude afin d'avoir une liqueur très concentrée qui, filtrée, était introduite dans un ballon de verre plongeant dans

de l'eau maintenue à une température voisine de l'ébullition. La réaction a lieu rapidement et chaque bulle de chlore détermine un dépôt d'hyperiodate.

Bengieser, au lieu de transformer l'hyperiodate de soude en hyperiodate d'argent, précipitait sa solution nitrique par le nitrate de plomb, et séparait le sel de plomb par décantation. Ce précipité a pour composition :

$$IO^7,5PbO,2HO.$$

Il se produit rapidement et la réaction est complète en employant 1 équivalent de periodate de soude pour 5 équivalents de nitrate de plomb. On traite le précipité encore humide par 5 équivalents d'acide sulfurique ordinaire. Mais l'acide ainsi préparé renferme toujours un peu d'acide iodique.

M. Rammelsberg dit que la calcination de l'iodate de baryte fournit un periodate de baryte $5BaO,IO^7$ qui, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide. Mais ce procédé de préparation est peu avantageux, car il y a une perte d'iode considérable. Les iodates de strontiane et de chaux, décomposés par la chaleur, fournissent de même les hyperiodates :

$$5SrO,IO^7.$$
$$5CaO,IO^7.$$

BASICITÉ DE L'ACIDE HYPERIODIQUE.

Le periodate basique de soude obtenu par l'action du chlore sur la dissolution d'iodate additionnée de soude caustique a comme composition

$$IO^7,2NaO,3HO.$$

L'eau n'est pas chassée à 200°. Mais au rouge le sel perd son eau et 6 équivalents d'oxygène.

En saturant par l'acide hyperiodique le sel précédent, on en obtient un second qui ne renferme plus qu'un seul équivalent de soude :

$$IO^7,NaO,4HO.$$

Il perd les 4 équivalents d'eau à 140° (Langlois).

On obtient un periodate de potasse dans les mêmes circonstances où l'on a obtenu le sel de soude ; action du chlore sur une dissolution d'iodate de potasse additionnée de potasse caustique. Les cristaux obtenus sont anhydres : $\check{K}O,IO^7$.

Le sel ammoniacal a été obtenu par Langlois ; il a comme composition

$$IO^7,AzH^4O,4HO.$$

Les hyperiodates :

$$IO^7,5BaO \qquad IO^7,5SrO \qquad IO^7,5CaO$$

ont été obtenus par Rammelsberg en décomposant par la chaleur les iodates correspondants. En saturant par l'eau de baryte, l'eau de strontiane ou le nitrate de chaux une dissolution du periodate basique de soude dans l'acide nitrique, Langlois a obtenu les sels :

$IO^7,2BaO,3HO$.
$IO^7,2SrO,3HO$.
$IO^7,2CaO,3HO$.

Rammelsberg a décrit le sel :

$$2IO^7,5BaO,5HO.$$

La saturation de l'acide par le carbonate de magnésie a fourni à Langlois le sel :

$$IO^7,2MgO,3HO + 9HO.$$

Langlois a obtenu de même les sels de zinc :

$IO^7,4ZnO,HO$
$2IO^7,3ZnO,7HO$,

et le sel de cuivre :

$$IO^7,4CuO,HO.$$

L'hyperiodate de plomb a une composition différente :

$$IO^7,5PbO,2HO.$$

L'hyperiodate mercurique $5HgO,IO^7$ a été obtenu par Lautsch (*Journ. für praktische Chemie*, C, p. 65), ainsi que le sel mercureux $IO^7,5(Hg^2O)$ en ajoutant les azotates mercurique ou mercureux à une dissolution nitrique d'hyperiodate sodique.

Il semble résulter de la comparaison de ces formules que l'acide hyperiodique est pentabasique. On aurait en effet les séries suivantes :

$IO^7,5BaO$.	$IO^7,4ZnO,HO$.
$IO^7,5SrO$.	$IO^7,4CuO,HO$.
$IO^7,5CaO$.	
$IO^7,5HgO$.	$IO^7,2NaO,3HO$.
$IO^7,5(Hg^2O)$,	$IO^7,2AgO,3HO$.
	$IO^7,2BaO,3HO$.
$IO^7,5PbO,2HO$.	$IO^7,2SrO,3HO$.
	$IO^7,2CaO,3HO$.
	$IO^7,2MgO,3HO$.

$IO^7,NaO,4HO$.
$IO^7,AzH^4O,4HO$.

Ferlunds (*Journ. für praktische Chem.*, C., p. 99, et Bulletin Soc. chim., VIII, p. 32, 1867), en étudiant les sels d'argent, a cherché à établir au contraire que l'acide hyperiodique était tribasique. L'hyperiodate de soude, en solution azotique, donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune verdâtre qui, dissous dans l'acide nitrique étendu et chaud, donne par refroidissement le sel $AgO,2HO,IO^7 + 3HO$ ou, par évaporation à chaud, le sel anhydre $AgO,2HO,IO^7$. Ce dernier sel, traité par l'eau, se décompose en acide libre et en un sel basique $2AgO,HO,IO^7$. L'action de l'eau bouillante sur le sel $AgO,2HO,IO^7 + 3HO$ donne un sel brun noir $3AgO,IO^7$.

COMPOSITION.

La composition de l'acide hyperiodique supposé anhydre se déduit de l'analyse de ses sels.

Décomposons, par exemple, à l'aide de la chaleur, l'hyperiodate de potasse anhydre KO,IO^7 obtenu par Langlois. Il restera un résidu d'iodure de potassium, et 100 parties de sel donneront :

Iodure de potassium	71,95
Oxygène	28,05.

En raisonnant comme nous l'avons fait pour déterminer la composition de l'acide iodique, on trouvera que l'iode et l'oxygène sont combinés dans le rapport de 127 à $7 \times 8 = 56$; d'où l'on déduit la formule :

$$IO^7.$$

CHLORURES D'IODE

On connaît deux chlorures d'iode :

Le protochlorure ICl ;

Le trichlorure ICl^3.

Ils ont été obtenus tous deux et étudiés par Gay-Lussac (*Annales de Chimie*, XCI).

Tous deux ils prennent naissance dans la combinaison directe du chlore et de l'iode; à partir de l'iode gazeux, et le produit résultant étant solide, on a pour leurs chaleurs de formation (Berthelot) :

$$I + Cl = ICl + 12^{cal},1$$
$$I + Cl^3 = ICl^3 + 21^{cal},7.$$

PROTOCHLORURE.

ICl.

Préparation. — Lorsqu'on fait passer du chlore sec sur de l'iode également sec placé dans une cornue tubulée, le gaz est absorbé, la masse s'échauffe, et si l'on a soin de laisser un petit excès d'iode, il ne se forme que du protochlorure. On peut d'ailleurs, pour plus de sûreté, se guider sur l'augmentation du poids de la cornue et arrêter le courant de chlore lorsque l'iode a fixé un peu moins de 1 équivalent de chlore. On distille en recueillant ce qui passe aux environs de 100°.

M. Bornemann, pour préparer le protochlorure, fait passer du chlore sur de l'iode placé dans une cornue jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux de trichlorure : on distille le liquide brun dans des tubes de verre que l'on ferme ensuite à la lampe. Dans les tubes qui contiennent quelques cristaux de trichlorure, le liquide se solidifie au bout de quelques instants, tandis que dans les autres il peut se maintenir liquide, surtout si quelques traces d'iode en excès ont passé à la distillation ; ceci s'accorde avec les observations de Brenken, d'après lequel la présence du trichlorure facilite la cristallisation du protochlorure, tandis que la présence de l'iode la retarde.

On obtient également le protochlorure d'iode en distillant 1 partie d'iode et 4 parties de chlorate de potasse. Il reste dans la cornue un résidu formé d'un mélange d'iodate et de perchlorate de potasse, il se dégage de l'oxygène et l'on condense dans le récipient du chlorure d'iode.

Propriétés. — Le protochlorure d'iode avait été primitivement décrit comme un liquide jaune rougeâtre, de consistance oléagineuse, d'une odeur piquante, d'une saveur acide (Gay-Lussac). Il peut en effet se conserver à l'état liquide lorsqu'il contient un petit excès d'iode, ou une trace d'eau. Il se solidifie au contraire très facilement en présence d'une petite quantité de trichlorure. Il cristallise en prismes volumineux rouge-rubis.

Ces cristaux fondent à 25° et le liquide obtenu bout vers 102° (Schützenberger). La tension de vapeur est assez forte, aux températures ordinaires de l'atmosphère, pour que les cristaux se déplacent, par sublimation, dans les vases scellés où on les conserve.

Les vapeurs de protochlorure d'iode ont un beau spectre d'absorption (Gernez, *Comptes rendus*, LXXIV, V, p. 660). La vapeur formée à une température peu élevée, 40 degrés, et observée sous une épaisseur de 30 centimètres, présente un spectre formé d'une vingtaine de raies fines, presque équidistantes, comprises entre l'extrême rouge et la raie D ; dans le jaune, deux autres raies assez intenses apparaissent. Ces raies se distinguent nettement des raies du chlore ; elles sont presque équidistantes comme celles du brome et de l'iode, mais elles ne couvrent qu'une région peu étendue du spectre.

L'eau le décompose ; il se forme de l'acide iodique, un liquide brun soluble dans l'éther qui est probablement un chlorhydrate de chlorure d'iode ICl,HCl, et un dépôt abondant d'iode. Nous étudierons plus loin, avec M. Schützenberger, l'action décomposante de l'eau sur les chlorures d'iode.

L'action de l'eau sur le chlorure d'iode avait été mal interprétée par Gay-Lussac. Il le croyait soluble dans l'eau sans décomposition, et indiquait l'éther comme l'enlevant, sans altération, de sa dissolution aqueuse, et l'abandonnant par évaporation.

L'iode est soluble en assez grande quantité dans le chlorure d'iode ; cet excès d'iode peut être, en grande partie, séparé par distillation.

Le trichlorure d'iode dissous dans l'acide chlorhydrique, donne avec un excès d'ammoniaque, un précipité brun d'iodure d'azote (Mitscherlich).

TRICHLORURE D'IODE.

$I Cl^3$.

Lorsque le chlore est en excès en présence de l'iode, c'est le trichlorure qui prend naissance. Il suffit, pour obtenir des cristaux de trichlorure, d'introduire quelques cristaux d'iode dans un flacon rempli de chlore.

M. Christomanos (*Deutsche chem. Ges.*, X, p. 434) trouve défectueux ce procédé de préparation le plus généralement employé qui consiste à faire agir un courant de chlore sur de l'iode finement pulvérisé. On n'obtient jamais ainsi qu'une couche superficielle de trichlorure, laquelle recouvre l'iode et empêche l'action du chlore de se continuer. Il résulte de là que si, à l'apparence, on croit avoir un produit pur, au bout de quelques jours la masse cristalline jaune, même en vase clos, réagissant sur l'iode non attaqué, se transforme en un liquide brun, formé de protochlorure liquide ayant dissous de l'iode. Il est préférable, pour obtenir le trichlorure pur, de faire agir un excès de chlore sur la vapeur d'iode ou mieux de mélanger du chlore sec et de l'acide iodhydrique sec.

On fait arriver dans un grand flacon rempli de chlore un courant de gaz iodhydrique parfaitement desséché. Il se produit d'abondantes fumées tenant en suspension de petites paillettes jaunes d'or du trichlorure. Si l'on fait arriver un excès d'acide iodhydrique dans le flacon, le corps solide formé disparaît peu à peu et se transforme en un liquide brun, le protochlorure. Si l'on veut préparer de notables quantités de trichlorure, on fera arriver dans un grand flacon un courant d'acide iodhydrique et un courant de chlore bien secs tous deux, en ayant soin de maintenir le chlore en excès.

On obtient encore du trichlorure d'iode en faisant réagir l'acide chlorhydrique concentré ou un courant de gaz chlorhydrique sur l'acide iodique (Sérullas, Soubeiran).

Il se dégage du chlore dans cette réaction, et elle peut se formuler ainsi :

$$I O^5 + 5HCl = ICl^3 + 5HO + 2Cl.$$

Propriétés. — Le trichlorure d'iode est un corps solide jaune orangé, très volatil même aux basses températures.

Il fond à 33-34° et se solidifie à 32°. Il se réduit complètement en vapeurs à 47°,5. Si l'on chauffe brusquement à 100° un tube contenant du trichlorure, en le plongeant dans de l'eau bouillante, ce corps se transforme en protochlorure qui entre en ébullition et en chlore qui se dégage. Même fait à 72° et à 67° ; dans ce dernier cas, le protochlorure n'entre pas en ébullition. Chauffé en tube scellé, il ne fond plus qu'à 80° (Christomanos).

Le trichlorure ne peut être volatilisé sans décomposition ; il se transforme en chlore et protochlorure.

L'eau décompose le trichlorure d'iode en donnant de l'acide iodique, du chlorhydrate de protochlorure d'iode et un dépôt d'iode. A l'air, il répand d'épaisses fumées, et tombe en déliquescence.

L'alcool et l'éther anhydres le décomposent également; il se sépare de l'acide chlorhydrique, du protochlorure d'iode et laisse un résidu blanc d'acide iodique. La benzine dissout le trichlorure d'iode. Le sulfure de carbone le dissout également en se colorant en rouge et la solution évaporée laisse de l'iode et un iodure de soufre. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en jaune.

Lorsque, après avoir dissous dans l'eau du trichlorure, on ajoute de l'acide sulfurique, le trichlorure décomposé se reforme et se sépare du liquide sans altération. L'acide iodique et l'acide chlorhydrique, qui résultent de la décomposition par l'eau du trichlorure, ont de nouveau réagi, l'eau étant retenue par l'acide sulfurique, pour reformer le composé primitif. Si l'on dissout en effet dans une petite quantité d'eau de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique et qu'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique, le trichlorure d'iode se précipite. Si l'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant de l'iode en suspension, il se forme de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique, et si le liquide est très étendu, et que le chlore soit employé en excès, le liquide sera parfaitement incolore. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique à cette dissolution, le trichlorure d'iode se formera.

La potasse dissout le trichlorure d'iode en donnant de l'iodate, de l'iodure, du chlorate et du chlorure de potassium. L'ammoniaque employée en excès donne de l'iodure d'azote, de l'iodure et du chlorure d'ammonium.

Le trichlorure d'iode se combine avec les chlorures de potassium, de magnésium, le chlorhydrate d'ammoniaque. Ces produits bien cristallisés ont pour formule générale MCl,ICl^3. Ces mêmes produits prennent naissance quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur les iodates.

D'après M. Hannay (*Journ. of the Chemical Society*, XXXV, p. 169), le trichlorure d'iode absorbe un excès de chlore, sous pression, en donnant un liquide rouge très instable. L'iode et le chlore y seraient dans le rapport indiqué par la formule ICl^5.

Composition. — C'est Soubeiran qui a établi la formule du trichlorure.

Cette composition, comme celle d'ailleurs du protochlorure, peut être établie de la façon suivante :

On dissout dans l'eau un poids connu de la matière et on ajoute de l'acide sulfureux en excès; l'iode passe à l'état d'acide iodhydrique, le chlore à l'état d'acide chlorhydrique. On chasse, à une douce chaleur, l'excès d'acide sulfureux et on additionne le liquide d'un léger excès de nitrate d'argent. On recueille le précipité, mélange de chlorure et d'iodure d'argent, on le sèche et on le pèse. Un courant de chlore transforme, à chaud, ce mélange en chlorure dont on détermine le poids.

Soient x et y les fractions d'équivalents de chlore et d'iode entrant dans la composition de la substance, on aura :

$$xAgCl + yAgI = p$$
$$x143,5 + y235 = p$$

et

$$(x+y)\mathrm{AgCl}=p',$$

$$x+y=\frac{p'}{143,5}.$$

On tirera de ces deux équations du premier degré les valeurs de x et de y.

ACTION DE L'EAU SUR LES DEUX CHLORURES.

On a vu que les deux chlorures d'iode étaient décomposés par l'eau, et les produits formés, aussi bien que leurs proportions respectives, dépendent et de la nature du chlorure et de la dilution ou, pour poser une question plus générale, des proportions d'iode, de chlore et d'eau réagissantes.

Les deux chlorures se décomposent au contact de l'eau en donnant de l'acide iodique, de l'acide chlorhydrique et un dépôt d'iode, et l'on pourrait croire, au premier abord, que la décomposition du trichlorure est limitée par la décomposition inverse exercée par l'acide chlorhydrique sur l'acide iodique, qui reforme le trichlorure, tandis que le protochlorure se comporte comme un mélange d'iode et de trichlorure.

M. Schützenberger (*Comptes rendus*, LXXXIV, p. 389) a constaté que, dans la décomposition par l'eau des chlorures d'iode, il se formait d'une façon constante un chlorhydrate de protochlorure d'iode (ICl,HCl) qui limite la réaction. Si l'on emploie en effet au début un excès d'eau, 10 à 20 parties pour 1 de trichlorure, de façon que l'addition de nouvelles quantités d'eau ne viennent pas modifier l'équilibre, il reste en dissolution un composé jaune volatil renfermant la moitié de l'iode du trichlorure. Le pouvoir oxydant de ce composé jaune est égal au double de celui de l'iode qu'il renferme ; le rapport de l'iode au chlore est de 1 à 2. Ce ne peut être qu'un chlorhydrate de protochlorure d'iode ICl,HCl.

M. Bornemann (*Deuts. chem. Gesells.*, IX, p. 121) a remarqué également que la présence de l'acide chlorhydrique empêchait la décomposition, ce qui s'accorde avec la formation d'un chlorhydrate de protochlorure d'iode.

Si l'on opère en présence d'un grand excès d'eau, à la température ordinaire, la décomposition d'un système quelconque formé de chlore et d'iode compris entre les deux limites

$$(\mathrm{I}+\mathrm{Cl}^3) \text{ et } (\mathrm{I}+\mathrm{Cl})$$

peut être facilement déduite de l'étude des produits de décomposition de ces deux systèmes.

Un système formé de 1 équivalent d'iode et de 5 équivalents de chlore donne uniquement de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique

$$\mathrm{I}+\mathrm{Cl}^5+6\mathrm{HO}=5\mathrm{HCl}+\mathrm{IO}^5,\mathrm{HO}.$$

Si la proportion d'iode est supérieure, dès que la proportion d'acide chlorhydrique formée aura atteint une valeur telle que, par sa combinaison avec le protochlorure d'iode, on ait la combinaison stable ICl + HCl, le protochlorure d'iode

échappera à toute décomposition. Par exemple le système $2(I^5 + Cl^5) = (I + Cl^5) + 5(I + Cl)$ donnera en présence d'un excès d'eau

$$2(I^5 + Cl^5) + 5HO = 5(ICl,HCl) + IO^5,HO.$$

Pour tout système contenant 5 équivalents de chlore et un poids d'iode compris entre 1 et 3 équivalents, il ne se formera donc que de l'acide iodique et du chlorhydrate de protochlorure d'iode.

Si la proportion d'iode est plus forte que dans le système $(I^5 + Cl^5)$, le système se comportera comme un mélange d'iode et de $(I^5 + Cl^5)$.

Soit par exemple le protochlorure ICl ; il se comportera comme un mélange d'iode et de I^5Cl^5 :

$$5(ICl) = I^2 + (I^5 + Cl^5),$$

et l'on aura :

$$10\,ICl + 5HO = 4I + 5(ICl,HCl) + IO^5, HO,$$

ce que les déterminations directes vérifient exactement. Le trichlorure se comportera comme un mélange de $(I + Cl^5)$ et de $(I^5 + Cl^5)$:

$$5(ICl^5) = 2(I + Cl^5) + (I^5 + Cl^5)$$

le premier système donnant tout son iode à l'état d'acide iodique, le second donne de l'acide iodique et du chlorhydrate de protochlorure d'iode, sans dépôt d'iode.

Le système $I + Cl^2$ équivaut à $ICl^5 + 3\,ICl$; il doit fournir, à l'état d'acide iodique, le quart de l'iode total.

Le système $ICl^5 + 5\,ICl$ est le plus riche en iode parmi ceux qui ne donneront pas de précipitation d'iode libre.

BROMURES D'IODE.

Balard avait décrit deux bromures d'iode, un solide et un liquide.

Le premier IBr s'obtient en traitant du brome par un excès d'iode. Il donne, lorsqu'on le chauffe, des vapeurs d'un brun rougeâtre qui se condensent sur un corps froid en feuilles de fougère.

Les cristaux, qui ont la couleur de l'iode, fondent vers 36° et ne peuvent être volatilisés sans décomposition partielle. Ils sont décomposables par l'eau avec mise en liberté de brome, comme le fait le protochlorure (Bornemann).

Löwig avait annoncé l'existence d'un hydrate $BrI + 10HO$. Cet hydrate n'existe pas ; en cherchant à le préparer M. Bornemann n'a jamais obtenu que des cristaux séparés de bromure d'iode et de la glace.

Quant au composé liquide, sa formule est inconnue ; par analogie avec ce qui se passe avec le chlore, on admet qu'elle correspond à IBr^5.

FLUORURE D'IODE.

Gore (*Berichte der Deutsche Chemische Gesells.*, V, 1872, p. 225) a obtenu le fluorure d'iode en faisant agir l'iode sur le fluorure d'argent au rouge.

C'est un liquide mobile, incolore, bouillant à haute température, qui attaque le verre à la température ordinaire, mais sans action sur le mercure et le platine au rouge.

Il fume à l'air et se décompose par l'eau en HFl et IO^5 ; il dissout l'iode.

BIBLIOGRAPHIE.

Iode.

Berthelot. — Mécanique chimique, II, p. 480 et 484. — Ann. de chim. et de phys. (5), IV, p. 497.
Bineau. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. VII, p. 270.
Bondonneau. — Bulletin de la Soc. de chim., t. XVII, p. 452, 1877.
Brodie. — Action de l'iode sur le phosphore. Ann. de chim. et de phys. (3), XXXIX, p. 492.
Courtois. — Ann. de chim., t. LXXXVIII, p. 304, 1812.
J. H. Crafts et F. Meier. — Sur la densité de vapeur de l'iode. Comptes rendus, t. CXII, p. 39. Bulletin de la Soc. chim., t. XXXIII, p. 101 et 550 ; t. XXXIV, p. 2.
H. Davy. — Journ. of Science, t. I, p. 234.
Dossios et Weith. — Zeitschrift für Chem., t. V, p. 379, et Bulletin de la Soc. chim., t. XIII, p. 129.
Favre et Silbermann. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XXXVII, p. 406.
Gay-Lussac. — Ann. de chim., t. XCI.
Colfier-Besseyre. — Ann. de chim. et de phys., XXXIII, p. 14.
Knapp. — Trad. Mérijot et Debize. — Chimie technologique, t. II, p. 602.
Marignac. — Recherches sur les formes cristallines de quelques composés. Genève, 1855.
F. Meyer. — Bulletin de la Soc. chim., t. XXXIII, p. 501, 550, t. XXXIV, p. 2, 150.
V. et C. Meyer. — Berichte der deuts. chem. Gesells., t. XII, p. 1115 et 1114.
V. Meyer. — Berichte der deuts. chem. Gesells., XIII, p. 397, 1010, 1103.
Mitscherlich. — Sur les formes cristallines de l'iode, Ann. de chim. et de phys. (3), t. XLVI, p. 301 et 308.
Mohr. — Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées. 2e édition française, p. 270.
Plücker. — Pogg. Ann., t. CVII, p. 368 ; Ann. de chim. et de phys. (3), t. LVII, p. 504.
Salet. — Bulletin de la Soc. chim., t. XVII, p. 435, 1872. — Ann. de Chim. et de phys. (5) XXVIII, p. 29.
Stas. — Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques. — Mémoires de l'Académie royale de Belgique, t. XXXV, p. 136, 1865.
Thibault. — Comptes rendus, t. LXXIX, p. 384, et Bulletin de la Soc. chim., t. XXII, p. 419.
Thierrelin. — Bulletin de la Soc. chim., t. XXXIII, p. 559 ; Brevet 98974 du 30 juillet 1873 ; Bulletin de la Soc. chim., t. XXII, p. 435.
Troost. — Comptes rendus, t. XCI, p. 54. — Détermination des densités de vapeur dans des ballons de verre, à la température d'ébullition du sélénium. Comptes rendus, t. XCV, p. 30.

Acide iodhydrique.

Baeyer. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CLV, p. 269.
Bannow. — Deuts. chem. Gesells., p. 1498, 1874.
Berthelot. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. LXI, p. 456. — Dissolution des acides et des alcalis (5), t. IV, p. 481-488 (5), t. XIII, p. 17. — Essai de mécanique chim., t. II, p. 302, 539, 499. — Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, Ann. de chim. et de phys. (4), t. XX, p. 463. — Déplacements réciproques entre les hydracides, Ann. (5), t. IV, p. 500. — Sur la décomposition des hydracides par les métaux (5), t. XVI, p. 433. — Sur les déplacements réciproques entre l'oxygène, le soufre et les éléments halogènes combinés avec l'hydrogène (5), t. XVI, p. 442. — Ann. de chim. et de phys. (5), t. IV, p. 497 ; (3), t. LI, p. 54 ; (4), t. XX, p. 329.
Berzélius. — Ann. de chim. et de phys. (2), t. XL.
Bineau. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. VII, p. 266.
Chatin. — Comptes rendus, t. L, p. 420.
Corenwinder. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. XXX, p. 248, et XXXIV, p. 79.
Damoiseau. — Comptes rendus, t. XCI, p. 883 et 885.
H. Sainte-Claire Deville. — Comptes rendus, t. XLIV, p. 894.

Dumas. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. LV, p. 163.
Gay-Lussac. — Ann. de chim., t. XCI.
Hautefeuille. — Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique. Bulletin de la Soc. chim. (2), I, p. 203, et Comptes rendus, t. LXIV, p. 608. — Action de l'acide iodhydrique sur quelques chlorures et sulfures, Bulletin de la Soc. chim. (2), t. I, p. 198. — Sur quelques sréactions inverses, ibid., p. 200. — Note sur la préparation et les propriétés de l'iodure titanique, ibid., p. 201.
Hofmann. — Deuts. chem. Gesell., t. VI, p. 286, 1873.
Kolbe. — Journ. für prakt. Chem., t. XV, p. 172.
Le moine. — Equilibre chimique entre les gaz iode et hydrogène, Comptes rendus, t. LXXX, p. 792, 1875. — Dissociation de l'acide iodhydrique gazeux en présence d'un excès de l'un de ses éléments, Comptes rendus, t. LXXXV, p. 34, 1877. — Action de la lumière sur l'acide iodhydrique, Comptes rendus, t. LXXXV, p. 144, 1877. — Ann. de chim. et de phys. (5), t. XII, p. 145. — Etude sur les équilibres chimiques, Encyclopédie chimique, t. I.
De Luynes et Salet. — Sur l'emploi de l'acide iodhydrique en chimie organique. — Bulletin de la Soc. chim., I, p. 166, 1864.
Marignac. — Bibliothèque universelle de Genève, XLVI.
Oppenheim. — Sur l'action du phosphore sur quelques solutions acides, Bulletin de la Soc. chim., t. I, p. 163, 1864.
Personne. — Comptes rendus, t. LII, p. 468.
Roscoë et Dittmar. — Quarterly Journ. of the Chem. Soc., t. XIII, p. 160.
Salet. — Comptes rendus, t. LXXX, p. 884.
Stas. — Mémoires de l'Académie royale de Belgique, t. XXXV, p. 122, 1865
Stewenson. — Chem. News, t. XXXVI, p. 201.
Topsoë. — Deuts. chem. Gesells., t. III, p. 403.
Vigier. — Bulletin Soc. Chim., t. XI, p. 125, 1869.
Wright. — Chem. News, t. XXXIII, p. 253.

Composés oxygénés de l'iode.

Bengieser. — Ann. der Pharm. XVII, p. 254.
Berthelot. — Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 734. — Ann. de chim. et de phy., (5), t. XIII, p. 20.
Davy. — Ann. de chim. et de phys., t. XCVI, p. 289.
Ditte. — Recherches sur l'acide iodique et ses principaux composés métalliques. — Ann. de chim. et de phys. (4), t. XXI, p. 5.
Ferlunds. — Sur la capacité de saturation de l'acide hyperiodique, Journ. für prakt. Chem., t. C, p. 99, et Bulletin de la Soc. chim., t. VIII, p. 32.
Gay-Lussac. — Ann. de chim. et de phys., t. LXXXVIII, p. 519.
Jacquelain. — Sur les divers procédés connus pour la préparation de l'acide iodique, Ann. de chim. et de phys. (3), t. XXX, p. 332.
Kœmmerer. — Journ. für prakt. Chem., t. LXXXIII, p. 81. — Pogg. Ann., t. CXXXVIII, p. 399.
Langlois. — Nouvelles recherches sur l'acide hyperiodique et les hyperiodates. Ann. de chim. et de phys. (3), XXXIV, p. 257.
Lautsch. — Journ. für prakt. Chem., t. C, p. 65, et Bulletin de la Soc. chim., t. VIII, p. 30.
Liebig. — Ann. de Pogg., t. XXIV, p. 263.
Magnus et Ammermüller. — Ann. de chim. et de phys. (2), t. LIII, p. 92.
Marignac. — Ann. des Mines (5), t. IX, p. 1, et t. XII, p. 1.
Millon. — Mémoires sur deux nouvelles combinaisons oxygénées de l'iode. Ann. de chim. et de phys. (3), t. XII, p. 333. — De l'oxydation des matières organiques par l'acide iodique et de l'influence des petites quantités sur les réactions chimiques, t. XIII, p. 29. — Ann. de chim. et de phys. (3), t. IX, p. 400.
Ogier. — Comptes rendus, t. LXXXVI, p. 722, et t. LXXXV, p. 957.
Péau de Saint-Gilles. — Recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse. Ann. de chim. et de phys. (3), t. LV, p. 378.
Philipp. — Deuts. chem. Gesells., t. II, p. 149.
Rammelsberg. — Annales de Poggendorf, t. XLVI, p. 263. — Journ. für prakt. Chem., t. CIII, p. 278. — Jahresb. für Chem., p. 169, 1867.
Riche. — Comptes rendus, t. XLVI, p. 348.
Salet. — Sur la formation de l'acide iodique dans les flammes iodées. — Comptes rendus, t. LXXX, p. 884. — Bulletin de la Soc. chim., 1875. 2, p. 363.
Sérullas. — Ann. de chim. et de phys. (2), t. XLIII-XLV.
Schœnbein. — Journ. für prakt. Chem., t. LXXXIV, p. 385.

Schützenberger. — Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 660.
Stas. — Mémoires de l'Académie de Bruxelles, t. XXXV, p. 116, 1865.
Thomsen. — Sur la densité et le volume des solutions d'acide iodique et d'acide hyperiodique — Deuts. chem. Gesells., t. VII, p. 71, 1874.
Welzien. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXX, p. 349.

Chlorures, bromures, fluorure d'iode.

Bornemann. — Deuts. chem. Gesells., t. IX, p. 121. — Liebig, Annalen, t. CLXXXIX, p. 183.
Christomanos. — Deuts. chem. Gesells., t. X, p. 434.
Gay-Lussac. — Ann. de chimie, t. XCI, p. 5.
Gore. — Deuts. chem. Gesells., t. V, p. 225, 1872.
Gernez. — Comptes rendus, t. LXXIV, p. 660.
Hannay. — Journal of the Chem. Soc., t. XXXV, p. 169.
Kane. — Philos. Magaz., t. X, p. 430.
Schützenberger. — Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 389.
Sérullas. — Ann. de chim. et de phys. (2), t. XXII, p. 185; t. XXXVIII, p. 387 et XLIII, p. 208
Soubeiran. — Journ. de Pharmacie, t. XXIII, p. 49.

FLUOR

$Fl = 19$

Par **M. A. JOLY**

HISTORIQUE.

On connaît sous le nom de *spath phosphorique* ou *spath fluor* un minéral fort abondant dans certains filons métalliques; quelques échantillons très purs sont incolores et transparents, comme le spath calcaire, mais dénués de la double réfraction, ce qui les distingue de ce dernier, avec lequel, au premier abord, on serait tenté de les confondre. Cette substance a été depuis longtemps utilisée comme fondant.

Le spath fluor, traité par l'acide sulfurique, émet des vapeurs acides qui fument au contact de l'air, comme l'acide chlorhydrique et qui, de plus, attaquent le verre.

Scheele, étudiant cette réaction en 1771, reconnut la présence de la chaux dans le spath fluor et remarqua que le gaz, au contact de l'eau, formait un abondant dépôt de silice gélatineuse. Il donna le nom d'acide fluorique au gaz ainsi produit; le spath fluor était un fluate de chaux. Comme on le verra ultérieurement, le dépôt de silice obtenu par Scheele au contact de l'eau tenait à ce que les vases de verre, dans lesquels il opérait, étaient attaqués, et le gaz était en grande partie formé de fluorure de silicium.

Wenzel, en 1783, montra en effet que si l'on se servait de vases métalliques, il ne se produisait plus de silice lorsqu'on faisait arriver le gaz dans l'eau.

En 1811, *Gay-Lussac* et *Thenard* (*Recherches physico-chimiques*, t. II, p. 1) ont précisé les conditions dans lesquelles il convenait de se placer pour obtenir l'acide pur.

Selon les idées ayant cours à l'époque de Lavoisier, l'acide fluorique ne pouvait être qu'une combinaison de l'oxygène avec un radical inconnu. Mais toutes les tentatives faites pour établir la constitution certaine de cet acide et isoler son radical n'ont donné que des résultats fort imparfaits. Ces tentatives seront décrites plus loin, mais avec quelque habileté qu'elles aient été faites, on reconnaîtra qu'il est bien difficile de se prononcer sur les véritables propriétés du gaz mis en liberté dans ces expériences.

Quoi qu'il en soit, la réaction exercée sur le spath fluor par l'acide sulfurique a

été rapprochée de celle exercée par le même acide sur le sel marin. Ce n'était, tout d'abord, qu'une analogie grossière ; des relations plus étroites d'isomorphisme sont venues à l'appui de cette manière de voir.

Humphry Davy, interprétant ses expériences et celles de Gay-Lussac et Thenard, avait admis l'acide muriatique oxygéné au nombre des corps simples et représenté les muriates comme des combinaisons de ce métalloïde, le chlore, avec les métaux ; il y avait lieu d'interpréter de la même façon la constitution des fluates. Et en effet, *Ampère*, qui avait adopté les idées de H. Davy relatives au chlore et à la composition de l'acide chlorhydrique, admit le premier, en 1810, l'existence d'un corps simple, le phtore (φθορά, destruction).

Davy, après quelques hésitations, adopta définitivement cette manière de voir et fit prévaloir le nom de *fluor*. L'acide fluorique est devenu, dans cette hypothèse, une combinaison de ce métalloïde avec l'hydrogène, l'*acide fluorhydrique* HFl ; les fluates, des *fluorures*.

Mais l'analogie la plus nette du chlore et du fluor résulte de ce que, dans certains produits naturels ou artificiels, les deux éléments sont susceptibles de se remplacer en toutes proportions sans altération de la forme cristalline.

Gustave Rose a montré, en 1823, que, dans l'*apatite*, le phosphate de chaux est constamment associé au chlore et au fluor. La composition de cette substance se représente alors simplement en admettant que le chlore et le fluor s'y substituent l'un à l'autre :

$$3\,(PhO^5, 3CaO), Ca \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ Fl \end{array} \right.$$

H. Sainte-Claire Deville et *Caron* ont obtenu, par voie sèche, des corps isomorphes de l'apatite (prisme hexagonal régulier) renfermant des bases autres que la chaux (baryte, strontiane, oxydes de plomb, de fer et de manganèse), et renfermant soit du chlore seul, soit un mélange de chlore et de fluor. Par voie humide, M. Debray a préparé une apatite de chaux chlorée.

A la wagnérite fluorée naturelle,

$$(3\,MgO, PhO^5), Mg\,Fl,$$

correspond une wagnérite chlorée artificielle ayant la même forme primitive, une wagnérite à base de chaux chlorée et fluorée (H. Sainte-Claire Deville et Caron).

Cependant, entre les chlorures et les fluorures métalliques n'existent pas d'analogies aussi étroites qu'entre les chlorures, bromures et iodures correspondants. Le fluorure d'argent, par exemple, est soluble, tandis que les chlorure, bromure et iodure sont insolubles. Le fluorure de calcium au contraire est insoluble, et les chlorure, bromure et iodure de calcium sont fort solubles.

TENTATIVES FAITES POUR ISOLER LE FLUOR.

De nombreuses tentatives ont été faites pour isoler le fluor. Si, dans certains cas, on a réussi à le séparer de ses combinaisons métalliques, les vases dans lesquels on aisait l'expérience (vases de verre, vases de platine) étaient rapidement attaqués

et l'expérience prenait fin avant qu'il eût été possible d'examiner attentivement les produits de la réaction.

H. Davy, en faisant agir à froid le chlore gazeux sur le fluorure d'argent dans des vases de verre, a tenté de mettre le fluor en liberté ; le verre fut vivement attaqué et de l'oxygène mis en liberté. L'expérience ayant été faite dans un vase de platine, il y eut formation de fluorure platinique.

Aimé, remarquant que le caoutchouc résiste aux agents de destruction des matières organiques (chlore, acide sulfureux, acide chlorhydrique, etc.), imagina d'enduire un ballon tubulé de verre d'une couche de caoutchouc, y étala du fluorure d'argent bien sec et y fit arriver un courant de chlore sec ; le caoutchouc fut rapidement attaqué.

Les frères Knox, reprenant une idée de Davy, employèrent des vases en spath fluor.

Enfin un chimiste belge, Louyet, décomposant le fluorure de mercure à chaud par le chlore, dans des vases en fluorine, et recueillant les produits de la réaction dans une petite cloche de même substance, obtint un gaz incolore, décomposant l'eau à la température ordinaire et attaquant tous les métaux excepté l'or et le platine. Mais il est douteux qu'il ait obtenu du fluor ; le gaz pouvait contenir un excès de chlore et de l'acide fluorhydrique mélangé d'air.

Recherches de M. Fremy.

En 1856, M. Fremy (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LV, p. 169) reprit l'étude de l'acide fluorhydrique, des fluorures métalliques, et fit de nouvelles tentatives pour isoler le fluor en agissant sur des composés bien définis.

1° *Action de divers réactifs sur les fluorures de calcium et de plomb.*

L'hydrogène est sans action sur le fluorure de calcium.

Un courant d'oxygène pur et sec passant, à la température du feu de forge, dans un tube de platine contenant du fluorure de calcium, décompose ce sel et produit un gaz qui attaque le verre, et un oxyfluorure beaucoup plus fusible que le fluorure. Le fluor paraît déplacé, mais le tube de platine est rapidement attaqué.

Le chlore sec ne décompose, à la température du feu de forge, que très incomplètement le spath fluor. Voici la marche des essais faits à ce sujet.

Le chlore, dégagé d'un ballon, passait dans trois flacons (fig. 155) contenant le premier de l'eau et les deux autres de l'acide sulfurique ; puis dans deux tubes parallèles, de longueur totale dépassant deux mètres, remplis d'acide phosphorique anhydre pour retenir l'eau, et réunis par du caoutchouc. L'extrémité libre du tube supérieur entre à frottement doux dans un autre (contenant une petite nacelle dans laquelle se trouve le fluorure à décomposer) et terminé lui-même par un tube de platine coudé. Le tube renfermant la nacelle est entouré d'une maçonnerie en briques reposant sur le creuset d'une bonne forge.

Après avoir fait dégager le chlore et s'être assuré que, à sa sortie, il n'était pas souillé d'oxygène (ce qui prouvait que le chlore était bien sec), on introduisait la nacelle renfermant le fluorure, et on n'élevait la température que lorsque le chlore avait rempli les différentes parties de l'appareil.

La température était alors maintenue la plus haute possible pendant trois heures.

Le résultat de cette opération est que le chlore sec, réagissant à la température du feu de forge, ne décompose le spath fluor que très incomplètement.

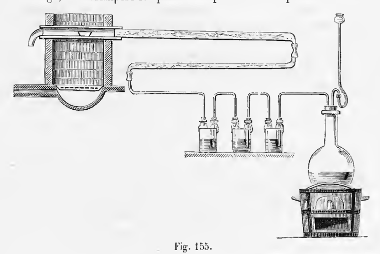


Fig. 155.

Le fluorure de calcium est plus facilement attaqué par le chlore lorsqu'on l'a préalablement mélangé avec du charbon ; le gaz à sa sortie ne contient d'ailleurs ni oxyde de carbone, ni acide carbonique.

Les expériences précédentes ont été reproduites pour le fluorure de plomb. Le sel soumis aux essais a fourni les résultats suivants :

1° Contrairement à ce qui a lieu pour le fluorure de calcium, l'oxygène n'agit pas sur le fluorure de plomb.

2° Un courant d'hydrogène sec, à une température inférieure à celle du rouge, réduit le fluorure de plomb ; il se forme du plomb métallique et de l'acide fluorhydrique anhydre (comme dans la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium.

3° Le fluorure de plomb, chauffé à une température peu élevée dans un courant de vapeur d'eau, a dégagé immédiatement de l'acide fluorhydrique, en formant un oxyfluorure de plomb très fusible.

4° Mêlé à du charbon provenant de la calcination du sucre, le fluorure de plomb n'a pas été décomposé complètement à la température du feu de forge après deux ou trois heures d'expériences.

Ainsi *le fluorure de plomb est réductible par l'hydrogène et irréductible par le charbon.* Ces expériences prouveraient que le fluorure de plomb est un composé binaire et non un fluorhydrate ou un fluate.

2° *Par la pile.*

Les hydracides sont facilement décomposés par la pile, et leur radical est recueilli au pôle positif en même temps qu'il s'y forme des composés oxygénés ; c'est ce qui se produit avec l'acide chlorhydrique.

Mais si l'on fait passer un courant électrique très énergique dans une solution très

concentrée d'acide fluorhydrique, l'eau est d'abord décomposée, puis le gaz fluorhydrique, résistant à toute décomposition, se dégage en produisant d'épaisses fumées blanches.

M. Fremy eut alors recours aux fluorures qui, à l'état fondu, sont bons conducteurs de l'électricité. Il expérimenta tout d'abord sur le fluorure de calcium, mais la température élevée à laquelle il était obligé de porter la capsule de platine (feu de forge), pour maintenir le sel en fusion, ne permettait pas à ce métal de résister assez longtemps. Il employa alors des fluorures métalliques, plus fusibles que le fluorure de calcium, tels que les fluorures de plomb, d'étain, d'argent ; mais il fut arrêté par la difficulté de trouver des vases qui ne fussent pas attaqués dans le cours de l'expérience et, en même temps, de se procurer ces fluorures à l'état de pureté.

M. Fremy employa le florure de sodium et surtout celui de potassium.

Le fluorure de potassium était préparé en calcinant, dans des vases de platine et à l'abri de l'humidité atmosphérique, du fluorhydrate de fluorure de potassium, préalablement desséché dans le vide.

La décomposition du sel a été effectuée dans l'appareil suivant :

Une cornue tubulée en platine contenait le fluorure alcalin ; le sel était maintenu en fusion au moyen d'une bonne forge. Un fil de platine d'un diamètre assez fort, communiquant avec le pôle positif de la pile, venait plonger dans le fluorure fondu, tandis que les parois de la cornue se trouvaient reliées au pôle négatif. En mettant l'expérience en activité, on vit le fluorure alcalin se décomposer rapidement ; mais le fil de platine qui plongeait dans le fluorure était attaqué par le fluor, s'usait, se transformait momentanément en fluorure de platine, qui lui-même ne tardait pas à se décomposer par l'action de la chaleur, en produisant de la mousse de platine comme résidu. Un crayon de charbon ne peut remplacer le fil de platine, car, s'il est pur, il se désagrège rapidement dans le fluorure, et lorsqu'il est cohérent, il contient de la silice, que le fluor attaque en peu de temps.

Dans cette expérience, le col de la cornue de platine laissait dégager un gaz odorant qui décomposait l'eau en produisant de l'acide fluorhydrique et qui déplaçait l'iode des iodures. Ce gaz parut être du fluor.

L'usure du conducteur de platine et la solidification du fluorure de potassium, projeté continuellement sur les parois de la cornue, vinrent bientôt mettre fin à l'expérience.

D'après les propriétés de ce gaz qui se rend au pôle positif, attaque le platine comme le chlore, le soufre, le phosphore, M. Fremy pense avoir isolé réellement le fluor comme il l'avait déjà fait, en décomposant, sous l'influence d'une température très élevée, certains fluorures par l'oxygène et le chlore.

Expériences de M. Gore.

Les expériences de M. Gore ont porté sur le fluorure d'argent, qu'il a obtenu anhydre sous forme d'une masse terreuse jaune brun, en dissolvant le carbonate d'argent dans l'acide fluorhydrique et évaporant à sec. Ce sel fond au rouge en un liquide mobile, brillant, d'un noir de jais, qui attaque les vases d'argent et de platine.

Ce sel a été électrolysé : si l'électrode positive est en argent ou en charbon, elle

est rapidement corrodée; si elle est en platine, elle n'est pas attaquée, mais on ne constate pas de dégagement gazeux.

Le chlore, au rouge, donne avec le fluorure d'argent, en présence du platine ou de l'or, un sel double contenant les chlorures de ces métaux unis au fluorure d'argent; dans des vases en graphite, il se dégage du fluorure de carbone, et les vases de verre sont attaqués. A la température de + 15°, l'attaque du fluorure d'argent par le chlore n'est que superficielle.

Le brome, au rouge sombre, décompose complètement le fluorure d'argent, il se dégage un peu de fluor, mais le platine ou le charbon du vase sont rapidement attaqués.

Avec l'iode, il se forme un fluorure d'iode, en même temps qu'une combinaison de fluorure de platine et d'iodure d'argent.

Le fluorure d'argent n'est pas décomposé par le charbon pur. Le soufre et le silicium le décomposent en donnant les fluorures correspondants.

SPECTRE DU FLUOR.

L'acide fluorhydrique attaquant le verre, pour déterminer le spectre électrique du fluor, on a dû se contenter de comparer les spectres du chlorure et du fluorure de silicium, en éliminant les raies communes. On fait cette comparaison directement, au moyen du prisme à réflexion totale du spectroscope.

Les longueurs d'onde des raies qui paraissent caractériser le fluor sont :

Rouge	α	692 686 678
Orangé	β	640
	γ	625

Suivant M. Ditte, le spectre du fluor est caractérisé par deux maxima très nets représentés, l'un par une raie double orangée entre C et D, l'autre par une très belle raie verte double, placée à droite et tout près de F.

Comparant le spectre du fluor à ceux des autres corps halogènes, M. Ditte fait remarquer que ce spectre ne présente plus cette région brillante particulière aux corps de la série du chlore et que, de plus, les maxima sont très écartés l'un de l'autre. Leur position ne permet pas de placer le radical fluor à côté des corps halogènes.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

$HFl = 20$

PRÉPARATION

1° *Par le fluorure de calcium et l'acide sulfurique.* — L'acide fluorhydrique s'obtient facilement par la réaction de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium :

$$CaFl + SO^3, HO = CaO, SO^3 + HFl$$

Si l'on tient à la pureté du produit, il ne faut employer à sa préparation que du fluorure de calcium bien pur et exempt de silice. Ce sel, finement pulvérisé, est mêlé au moyen d'une spatule de bois, de platine ou d'argent avec environ deux fois son poids d'acide sulfurique concentré dans une cornue de plomb faite de deux pièces entrant à frottement l'une dans l'autre. On lute les jointures avec de la terre

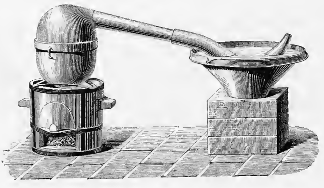


Fig. 156.

ou mieux avec un lut fait de pâte d'amandes. Le col de la cornue (fig. 156) s'engage dans un tube en plomb, recourbé dans la partie moyenne, muni d'une petite ouverture à son extrémité, et qui servira de récipient. Ce tube est refroidi par de la glace et condense l'acide, qui distille lorsqu'on chauffe légèrement la cornue.

L'acide ainsi obtenu doit être conservé dans des flacons en platine ou en argent avec des bouchons de même métal, ou encore dans des bouteilles en gutta-percha. Cette dernière substance s'attaque à la longue, devient cassante et colore l'acide en brun.

Lorsqu'on n'a pas besoin d'acide fluorhydrique aussi concentré, on met de l'eau dans le récipient et on la sature jusqu'à ce que le liquide obtenu fume à l'air. Il n'est pas nécessaire, dans ce cas, de refroidir le récipient. C'est ainsi que se prépare l'acide fluorhydrique que l'on trouve dans le commerce.

L'acide fluorhydrique préparé par le fluorure de calcium sec et l'acide sulfurique est loin d'être pur et anhydre, car l'acide sulfurique à son maximum de concentration n'est pas de l'acide monohydraté.

Quelque soin que l'on mette à choisir le fluorure de calcium, il est bien difficile de l'avoir exempt de silice (les échantillons les plus transparents de spath fluor en renferment toujours de petites quantités); l'acide renferme alors de l'acide hydrofluosilicique, résultant de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau.

L'acide sulfurique attaque le plomb (surtout s'il est stannifère) et donne de l'acide sulfureux; le liquide renferme de l'hydrogène sulfuré et du soufre en suspension qui lui fait prendre l'aspect laiteux; de plus, une petite quantité d'acide sulfurique passe à la distillation.

Enfin il peut renfermer de l'acide chlorhydrique, car les fluorures renferment presque toujours un peu de chlorures.

On peut éviter la présence de la silice en substituant au fluorure de calcium la cryolithe, que l'on trouve assez abondamment dans le commerce en échantillons très purs.

Gore purifie l'acide commercial en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb; par l'addition d'une petite quantité de carbonate de potasse, les acides sulfurique et hydrofluosilicique sont saturés, et après s'être débarrassé de l'excès d'hydrogène sulfuré par un peu de carbonate d'argent, il distille dans une cornue en *plomb* munie d'un réfrigérant en *platine*.

Enfin, on peut déshydrater en partie l'acide fluorhydrique, comme l'avait fait Louyet, par l'acide phosphorique anhydre.

2° *Décomposition, par la chaleur, du fluorhydrate de fluorure de potassium.* — M. Fremy a utilisé, pour la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre et pur, la décomposition, par la chaleur, du fluorhydrate de fluorure de potassium.

Berzélius avait montré que ce sel cristallisait anhydre et avait pour formule :

$$KFl, HFl.$$

Le fluorhydrate de fluorure de potassium s'obtient parfaitement pur et bien cristallisé, au moyen de l'acide fluorhydrique impur du commerce, de la façon suivante :

On sature, dans une grande capsule de platine, cet acide par du carbonate de potasse et on ajoute à la dissolution de fluorure neutre ainsi obtenue autant d'acide que l'on en avait employé tout d'abord. Il se produit un dépôt gélatineux de fluosilicate de potasse que l'on sépare par le filtre, et la liqueur évaporée laisse cristalliser le fluorhydrate de fluorure en beaux cristaux cubiques. On le purifie par de nouvelles cristallisations, en cherchant à l'obtenir en dernier lieu en petits cris-

taux que l'on dessèche dans du papier buvard, puis sous le récipient de la machine pneumatique et enfin à l'étuve.

Le sel bien sec est introduit dans une petite cornue de platine communiquant avec un récipient de même métal placé dans un mélange réfrigérant. Avant d'établir la communication avec le récipient, on chasse par la chaleur les dernières traces d'eau et on ne recueille l'acide que lorsqu'une partie du sel a déjà été décomposée dans la cornue. Il reste comme résidu du fluorure neutre, qui peut servir à une nouvelle préparation de fluorhydrate.

M. Fremy a obtenu également l'acide anhydre en décomposant, dans un tube de platine, du fluorure de plomb par l'hydrogène.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Acide anhydre.— M. Fremy assigne à l'acide fluorhydrique, obtenu par la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium, les propriétés suivantes :

Il est gazeux à la température ordinaire et se condense, dans un mélange de glace et de sel, en un liquide très fluide donnant d'épaisses fumées au contact de l'air, comme le fluorure de bore; il se combine avec l'eau en dégageant de la chaleur.

Cet acide anhydre attaque rapidement le verre ; c'est le contraire qu'avait observé Louyet.

Gore, qui a obtenu également de l'acide fluorhydrique par la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium, attribue à l'acide anhydre des propriétés un peu différentes. C'est, suivant le chimiste anglais, un liquide incolore, mobile ; sa densité est, à + 12°,7, égale à 0,9879, celle de l'eau à la même température étant prise égale à 1. Il bout à + 19°,4 et est encore liquide à — 34°,5.

En se combinant avec l'eau, il dégage une telle quantité de chaleur que le liquide peut être porté à l'ébullition.

A l'abri de toute trace d'humidité, il n'attaquerait pas le verre. Gore ayant chauffé du fluorure d'argent dans l'hydrogène contenu dans un petit vase en platine sur le mercure, obtint de l'acide fluorhydrique qui, transvasé dans des tubes de verre sur le mercure, n'a pas attaqué le verre, même au bout de quelque temps, en l'absence de toute humidité.

Les propriétés de l'acide obtenu en décomposant le fluorure de calcium pulvérisé et sec par l'acide sulfurique monohydraté se rapprochent de celles de l'acide anhydre.

C'est un liquide incolore, très dangereux à manier, bouillant de + 15° à + 30°, fumant au contact de l'air, très avide d'eau. La densité est 1,06 et il ne peut être solidifié à — 40°.

Acide fluorhydrique hydraté. — L'acide obtenu par Gay-Lussac et Thenard était hydraté. Liquide à 0°, il ne se congelait pas à — 20°; très volatil à la température ordinaire, et même au-dessous de + 15°, il devrait être conservé en vase clos pour éviter une évaporation rapide.

Lorsqu'on distille de l'acide fluorhydrique étendu, la température d'ébullition

s'élève jusqu'à 120°, où elle reste fixe, et le liquide qui passe à la distillation a sensiblement la composition

$$HFl + 2H^2O^2,$$

renfermant 35,37 p. 100 d'acide anhydre.

La densité de ce liquide est 1,15.

Propriétés physiques. — C'est un liquide de cette composition que l'on obtient en concentrant, par la chaleur, l'acide fluorhydrique dilué ou l'acide fumant (Bineau).

Cet hydrate correspondrait aux hydrates cristallisés des acides chlorhydrique et bromhydrique obtenus à basse température :

$$HCl + 2H^2O^2 \qquad HBr + 2H^2O^2.$$

L'acide, évaporé sous une cloche en présence de la chaux vive, prend une composition limite correspondant à 32,5 p. 100 d'acide anhydre, c'est-à-dire un peu différente de celle qui correspond à la formule précédemment donnée.

Ces faits ne semblent pas établir, pour M. Roscoë, l'existence d'un composé défini. Cependant, si l'on se reporte à ce qui a été dit, d'autre part, des hydrates des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, on verra que ces faits sont de même ordre. Il y a tout lieu d'admettre l'existence d'un hydrate $HFl + 2H^2O^2$, dissociable, quoique beaucoup plus stable que les hydrates correspondants des hydracides de la même famille.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — FLUORURES.

Action sur les corps simples. — L'acide fluorhydrique est sans action sur les métalloïdes autres que le bore et le silicium amorphes.

A l'exception des fluorures de bore et de silicium, les fluorures des métalloïdes obtenus par voie indirecte sont, en général, assez mal connus.

L'or, le platine, l'argent ne sont pas attaqués; aussi peut-on conserver l'acide dans des vases formés avec ces métaux.

Tous les autres métaux sont attaqués plus ou moins énergiquement, même le plomb, soit à froid, soit sous l'action de la chaleur.

L'acide fluorhydrique forme :

1° des protofluorures ;

2° des sesquifluorures ;

3° des fluorures acides ;

4° des fluorhydrates de fluorures et des fluosels.

Protofluorures. Fluorhydrates de fluorures. — L'acide fluorhydrique dissout les protoxydes et les carbonates en formant des protofluorures ou des fluorhydrates de fluorures de formules MFl et MFl,HFl.

Cette dissolution se fait avec dégagement de chaleur. Ainsi, avec la soude, équivalents égaux de base et d'acide en solution étendue dégagent + 16,3 (Thomsen) ; pour l'union de l'acide chlorhydrique dissous et de la soude à équivalents égaux, la réaction serait accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+ 13^{cal},7$.

Les fluorhydrates de fluorures se forment d'une façon constante lorsqu'on met un

oxyde ou un carbonate en présence d'un excès d'acide ; ils sont en général solubles et cristallisent par évaporation (préparation des fluorures de calcium, de baryum et de plomb, des fluorhydrates de fluorure de potassium et d'ammonium). La calcination les ramène, s'ils sont anhydres, à l'état de fluorures neutres ; on en a fait l'application à la préparation de l'acide fluorhydrique pur et anhydre en décomposant par la chaleur le fluorhydrate de fluorure de potassium.

Si les fluorydrates de fluorures sont hydratés, le résidu de la calcination est un mélange de fluorure et d'oxyde ou bien un oxyfluorure.

Les plus importants de ces sels acides sont le fluorhydrate de fluorure de potassium KFl, HFl et le composé correspondant d'ammonium AzH^4Fl, HFl. Le premier s'obtient en beaux cristaux quadratiques qui, bien desséchés, peuvent se conserver sans altération. Le sel ammoniacal ne lui est pas isomorphe ; il cristallise en prismes rhomboïdaux droits (Marignac).

Les fluorhydrates de fluorures alcalins sont des fondants énergiques ; ils attaquent rapidement les oxydes et peuvent remplacer avantageusement l'acide fluorhydrique dans la préparation des fluosels. Ainsi le fluorhydrate de fluorure d'ammonium, AzH^4Fl,HFl, peut être substitué à l'acide fluorhydrique pour l'attaque de la silice et des silicates.

Les fluorures neutres hydratés se décomposent en général lorsqu'on veut les déshydrater ; le même fait se produit pour un certain nombre de chlorures.

Ainsi le carbonate d'argent dissous dans l'acide fluorhydrique forme, suivant M. Fremy, deux hydrates : l'un en petits cristaux jaunâtres, cubiques, l'autre en prismes incolores et volumineux.

Les cristaux volumineux AgFl + 4HO perdaient peu à peu leur transparence dans le vide de la machine pneumatique et se transformaient en une matière terreuse jaune ; la cloche de verre était attaquée.

Ce fluorure d'argent neutre et anhydre, calciné au rouge, laisse un résidu d'argent métallique qu'on peut séparer mécaniquement.

Le fluorure de mercure ne se déshydrate pas dans le vide, mais, dans l'étuve, il dégage de l'acide et se transforme en oxyfluorure rouge de mercure.

Le bioxyde de baryum, réagissant sur l'acide fluorhydrique étendu, permet de préparer de l'eau oxygénée que l'on peut obtenir ainsi débarrassée des impuretés qui accompagnent habituellement la baryte ; de plus, le fluorure de baryum étant insoluble, une filtration en débarrasse la liqueur et l'on se procure ainsi aisément une solution étendue d'eau oxygénée.

Si cette méthode est expéditive, elle présente cet inconvénient qu'il faut opérer dans des vases de platine, et qu'on ne peut concentrer l'eau oxygénée, et cette dernière n'est pas aussi pure que celle que l'on obtient par le bioxyde de baryum préparé par voie humide, et l'acide sulfurique.

L'acide fluorhydrique attaque également les sulfures alcalins et alcalino-terreux.

Sesquifluorures métalliques. — L'alumine calcinée se dissout dans l'acide fluorhydrique, le liquide est évaporé et le résidu est distillé dans un tube en charbon de cornue, traversé par un courant d'hydrogène. Le fluorure d'aluminium Al^2Fl^3 cristallise en rhomboèdres, très voisins du cube, groupés en trémies, insolubles dans l'eau et inattaquables par l'acide sulfurique concentré et bouillant.

La solution fluorhydrique de l'alumine, traitée par l'alcool, donne un liquide huileux qui se transforme en cristaux constituant un acide hydrofluoaluminique,

$$3Al^2Fl^3,2HFl + 10HO$$

et, par évaporation de l'excès d'acide, le fluorure neutre

$$Al^2Fl^3 + 7HO.$$

On connaît un sel double $Al^2Fl^3,3NaFl$ (cryolithe) que H. Sainte-Claire Deville a reproduit artificiellement en précipitant, par un sel de soude, la solution du fluorure d'aluminium dans l'acide fluorhydrique.

Le sesquioxyde de fer et le sesquioxyde de chrome non calcinés sont également solubles dans l'acide fluorhydrique; ils donnent des sesquifluorures cristallisés, lorsqu'on chauffe le résultat de l'évaporation de la solution précédente dans un grand creuset de platine dont on porte seulement la partie inférieure au rouge blanc; ils forment, avec les protofluorures, des sels doubles analogues à ceux que fournit l'alumine.

Le fluorure de calcium est décomposé au rouge par l'acide chlorhydrique gazeux. Si l'on mélange intimement un excès de fluorure de calcium avec de l'alumine dans des nacelles de charbon et qu'on chauffe dans un tube de charbon, dans un courant d'acide chlorhydrique sec, il distille, au rouge blanc, du fluorure d'aluminium.

Le fluorure de zirconium se produit de la même façon en remplaçant l'alumine par le zircon.

Fluorures acides. Fluo-sels. — Les oxydes acides se dissolvent également dans l'acide fluorhydrique et donnent, en présence des fluorures alcalins ou des protofluorures métalliques, des sels cristallisés qui ont été principalement étudiés par Berzélius et M. de Marignac.

Un des faits les plus importants de l'histoire chimique de l'acide fluorhydrique est l'action exercée sur la silice et les silicates.

Suivant Louyet et Gore, l'acide absolument anhydre est sans action sur le verre; mais, en présence de l'humidité, l'attaque est immédiate et l'on sait que l'acide hydraté attaque le verre; l'application en a été faite depuis longtemps à la gravure sur verre et à l'attaque des silicates naturels.

La silice attaquée par l'acide fluorhydrique donne du fluorure de silicium et de l'acide hydrofluosilicique :

$$SiO^2 + 2HFl = SiFl^2 + 2HO$$
$$SiO^2 + 3HFl = (SiFl^2,HFl) + 2HO,$$

et, si la silice est pure, l'évaporation du liquide ne laisse aucun résidu.

La dernière réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $32^{cal},7$ (Thomsen), lorsqu'elle s'effectue entre l'acide silicique hydraté et l'acide fluorhydrique étendu.

La chaleur dégagée va d'ailleurs en croissant de $11^{cal},2$ à $49^{cal},3$ lorsqu'on fait agir sur l'acide silicique hydraté successivement de 2 à 10 équivalents d'acide fluorhydrique étendu.

L'acide borique est très aisément attaqué par l'acide fluorhydrique; il se produit

un fluorure de bore volatil Bo,Fl^3, et la dissolution évaporée ne laisse aucun résidu. En présence d'un grand excès d'eau, le fluorure de bore se décompose partiellement en donnant un dépôt d'acide borique et un acide hydrofluoborique, $BoFl^3,HFl$ qui, avec les bases, donne des fluoborates $BoFl^3,MFl$.

L'acide titanique, même calciné, se dissout dans l'acide fluorhydrique lorsqu'on élève la température, et donne un liquide acide.

Les fluorures acides de silicium, de titane et d'étain forment, en se combinant aux protofluorures métalliques, des fluosels qui ont été étudiés surtout au point de vue cristallographique par M. de Marignac.

Les plus intéressantes de ces combinaisons sont celles qui proviennent des fluorures alcalins. On les obtient en dissolvant dans l'acide fluorhydrique, soit un sel alcalin, soit l'acide lui-même, et saturant l'excès d'acide par une base. On peut encore fondre l'acide avec du fluorure de potassium ou mieux du fluorhydrate de fluorure de potassium ou d'ammonium.

Les fluosilicates, fluotannates, fluotitanates des mêmes bases forment plusieurs séries de corps isomorphes dont la principale est :

$$2MFl, Sn^2Fl^4$$
$$2MFl, Ti^2Fl^4$$
$$2MFl, Si^2Fl^4.$$

A ce groupe de corps isomorphes il faut joindre les fluorzirconates; M. de Marignac a constaté, en effet, l'isomorphisme des fluosilicates, fluotitanates, fluotannates et fluozirconates de zinc et de nickel ; ce qui ne laisse aucun doute sur la formule de la zircone, ZrO^2.

L'acide antimonique et les antimoniates de potasse ou de soude, dissous dans l'acide fluorhydrique, donnent des fluoantimoniates ou des fluoxyantimoniates. Il en est de même de l'arséniate de potasse, qui donne un fluoarséniate $KFl,AsFl^5 + HO$ et un fluoxyarséniate $AsO^2Fl^3,KFl + 2HO$.

L'acide tungstique et les tungstates se dissolvent dans l'acide fluorhydrique, mais on n'obtient ainsi que des fluoxytungstates (Berzélius et Marignac).

Les acides niobique et tantalique non calcinés sont également dissous par l'acide fluorhydrique, et l'on prépare également avec les fluorures alcalins ou métalliques des fluoniobates, des fluotantalates ou des fluoxyniobates, fluoxytantalates dont quelques-uns sont isomorphes des composés du titane, du zirconium et du tungstène, 2 équivalents d'oxygène pouvant remplacer 1 équivalent de fluor (Marignac).

Ainsi sont isomorphes, d'une part :

$$Ti^2Fl^4, 2KFl, 2HO$$
$$W^2O^4Fl^2, 2KFl, 2HO$$
$$Nb^2O^2Fl^3, 2KFl, 2HO$$

D'autre part :

$$Zr^2Fl^4, 3KFl$$
$$Ti^2Fl^4, 3AzH^4Fl$$
$$Nb^2O^2Fl^3, 3KFl$$
$$Ta^2O^2Fl^3, 3AzH^4Fl$$

Ces relations d'isomorphisme sont de la plus haute importance au point de vue

de la fixation des formules des composés oxygénés correspondants (Marignae). — On remarque de plus que dans les composés désignés ci-dessus, 19 de fluor peuvent se substituer à 16 d'oxygène sans qu'il y ait altération de la forme cristalline.

En distillant du chromate de plomb ou de baryte avec un mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique, Unverdorben avait obtenu un acide *fluochromique* que l'eau décompose, en donnant de l'acide chromique, et qui correspond probablement, par sa composition, à l'acide chlorochromique.

En dissolvant du bichromate de potasse dans l'acide fluorhydrique concentré (Streng), ou en versant l'acide dans une solution concentrée et bouillante de chromate (Varenne), on obtient un fluochromate de potasse en cristaux octaédriques rouge rubis.

L'acide fluorhydrique est d'un maniement dangereux; soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeurs, il désorganise rapidement les tissus. Il en résulte un gonflement fort douloureux des parties lésées, une ulcération.

RÔLE MINÉRALISATEUR DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

L'acide fluorhydrique est un agent minéralisateur au même titre que l'acide chlorhydrique, rôle que les deux réactions inverses de l'acide sur les oxydes et de la vapeur d'eau sur les fluorures expliquent suffisamment, et, suivant la remarque faite par H. Sainte-Claire Deville, il suffit de traces de cette substance entrant en réaction pour minéraliser des masses énormes de matières.

D'ailleurs la présence des fluorures métalliques dans les filons rend fort vraisemblable l'intervention du fluor dans un grand nombre de formations cristallines.

En 1841, M. Daubrée, étudiant comparativement la plupart des amas stannifères connus en Europe, constatait que le minerai d'étain était, presque toujours, accompagné de minéraux fluorifères, des micas riches en fluor, de la topaze, de la tourmaline, de l'apatite, et le savant géologue faisait remarquer que le développement de cet ensemble de minéraux fluorés paraît avoir accompagné l'arrivée même du minerai d'étain. L'oxyde de titane, sous ses trois formes, rutile, anatase, brookite, se trouve également en rapport, dans plusieurs régions des Alpes, particulièrement dans le massif du Saint-Gothard et l'Oisans, à de nombreux minéraux fluorés. Les oxydes d'étain et de titane cristallisés paraissent avoir pour origine la décomposition des fluorures correspondants par la vapeur d'eau.

La synthèse minéralogique est venue confirmer ces prévisions.

M. Hautefeuille, dans son important travail sur la reproduction des *minéraux titanifères* (Études sur la reproduction des minéraux titanifères, *Ann. de chimie et de physique* (4), IV, 129), a pu faire cristalliser l'acide titanique sous ses trois formes, rutile, brookite, anatase, au sein de vapeurs fluorhydriques, soit en décomposant par l'eau le fluorure de titane, soit en faisant réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide dissous dans les fluorures de calcium ou de potassium. En faisant varier la température et n'utilisant que des agents de minéralisation, acide chlorhydrique, vapeur d'eau, fluorure de calcium, si répandus dans les gîtes métallifères

ou les émanations volcaniques, M. Hautefeuille a pu préciser les conditions dans lesquelles ces trois variétés d'acide titanique ont dû se produire dans la nature.

Ainsi, tandis que l'acide chlorhydrique n'agit qu'à des températures élevées et ne permet que la reproduction du rutile, l'acide fluorhydrique gazeux permet de reproduire à volonté les trois formes de l'acide titanique à des températures comprises entre le rouge vif et le rouge très sombre.

L'acide chlorhydrique n'agit sur l'alumine à aucune température. Mais l'alumine est attaquée par l'acide fluorhydrique et le fluorure d'aluminium est décomposable par la vapeur d'eau ; l'alumine doit donc cristalliser dans l'acide fluorhydrique. Et en effet, en faisant passer un courant d'azote pur, chargé de vapeurs d'acide fluorhydrique humide, dans un tube de platine chauffé au rouge vif et contenant, dans une nacelle de platine, de l'alumine calcinée, M. Hautefeuille a obtenu, au bout de 4 à 5 heures de chauffe, une belle cristallisation d'alumine. Les cristaux ont été transportés depuis la nacelle jusqu'à la sortie du tube, ce qui permet d'admettre, pour expliquer la cristallisation, la formation préalable d'un fluorure se décomposant ultérieurement par la vapeur d'eau.

H. Sainte-Claire Deville et Caron avaient déjà utilisé les fluorures volatils pour la formation de matières cristallisées (reproduction du corindon et de ses variétés cristallisées), et plus récemment MM. Fremy et Feil ont produit des rubis roses nettement cristallisés en fondant de l'alumine avec du fluorure de baryum et un peu de bichromate de potasse.

ÉQUIVALENT DU FLUOR.

Si l'on admet que CaFl est la formule du fluorure de calcium, HFl sera la formule de l'acide fluorhydrique et l'équivalent du fluor sera le poids de ce métalloïde qui sera combiné à l'équivalent du calcium et, par suite, à 1 d'hydrogène.

Berzélius a déterminé l'équivalent du fluor en décomposant, par l'acide sulfurique, un poids donné de fluorure de calcium ; il pesa le sulfate de chaux formé et conclut de ce poids celui du calcium et, par suite, le fluor du fluorure.

Les premières déterminations, portant sur une fluorine très pure du Derbyshire, ont donné pour 100 de fluorine 175,65 de sulfate de chaux. Mais la matière première renfermait quelques traces de phosphates susceptibles de fausser l'analyse.

Un fluorure de calcium artificiel, préparé avec le plus grand soin, a fourni pour 100 de fluorure 174,9 — 175,00 et 175,12 de sulfate de chaux ; ce qui donne une moyenne de 175,00.

L'équivalent de fluor serait, d'après ces expériences de Berzélius, 18,85 ; c'est le nombre que M. Fremy avait adopté et auquel il avait été conduit par l'analyse des fluorures artificiels.

Louyet, en transformant du fluorure de sodium en sulfate, a obtenu pour 100 de fluorure :

$$168,6 — 168,5 — 168,3$$

de sulfate de soude. Pour $Fl = 19$, le poids de sulfate obtenu a été de 169,0.

Lorsqu'on opère avec le fluorure de calcium artificiel, il importe de s'assurer que la réaction est complète. En agitant, à basse température, le fluorure en poudre impalpable avec de l'acide sulfurique, on obtient une liqueur transparente qui blanchit instantanément par l'application de la chaleur. En chauffant graduellement jusqu'au rouge, on obtient un résidu qui ne change plus de poids en présence de l'acide sulfurique et que l'on porphyrise.

En moyenne, 100 de fluorure de calcium ont fourni 174,36 de sulfate de chaux, nombre plus faible que celui de Berzélius.

L'équivalent $Fl = 19$ indique que 100 de fluorure de calcium doivent donner 174,358 de sulfate de chaux.

100 de fluorure de baryum ont fourni	135,2 de sulfate de baryte.
Le calcul donne.	135,1

Il résulte donc des expériences de Louyet que l'équivalent du fluor est 19.

M. Dumas a trouvé également 19 pour l'équivalent du fluor, tant par l'analyse d'un fluorure de calcium naturel d'une très grande pureté que par celle de deux fluorures artificiels, ceux de potassium et de sodium.

M. Dumas fait remarquer que si l'on place, comme on le fait généralement, le fluor dans la famille des éléments halogènes, les équivalents de ces corps sont en progression.

Soit a le fluor, d la différence du chlore au fluor, d' une différence complémentaire nécessaire pour passer du chlore au brome, d'' une différence pour passer du brome à l'iode, on a :

Fluor	a	19
Chlore	$a+d$	$19+16{,}5=35{,}5$
Brome	$a+2d+d'$	$19+33+28=80$
Iode	$a+2d+2d'+d''$	$19+33+56+19=127$

Une expérience de Gore rapproche, au point de vue de la composition en volume, l'acide fluorhydrique des autres hydracides de la même famille.

Ayant chauffé du fluorure d'argent sec dans l'hydrogène contenu dans un vase de platine, sur le mercure, Gore a obtenu de l'acide fluorhydrique et a pu constater que le volume du gaz a doublé par suite de la transformation de l'hydrogène en acide fluorhydrique.

L'acide gazeux ainsi obtenu parfaitement sec a pu être transvasé dans des vases de verre sur le mercure, sans les attaquer.

RECHERCHE DU FLUOR.

1° *Acide fluorhydrique libre. Fluorures alcalins dissous.* — La dissolution de l'acide fluorhydrique a comme caractère essentiel d'attaquer la silice; les solutions acides de fluorhydrates de fluorures sont dans le même cas.

Si l'on ajoute à une dissolution d'un fluorure alcalin une solution de chlorure de calcium, il se produit un précipité gélatineux de fluorure de calcium incolore, transparent, à peine visible, que l'ammoniaque sépare complètement ; ce précipité

est insoluble dans l'acide acétique. L'acide sulfurique attaque les fluorures et met en liberté un gaz fumant à l'air et qui attaque le verre.

2° *Matières solides ne renfermant pas de silice.* — Lorsqu'on chauffe ces matières avec de l'acide sulfurique, il y a mise en liberté d'acide fluorhydrique. Il convient d'opérer de la façon suivante :

La matière, finement pulvérisée, est introduite dans un petit creuset de platine et on ajoute de l'acide sulfurique en remuant avec une spatule de platine. On a, d'autre part, recouvert la surface convexe d'un verre de montre d'une couche de cire sur laquelle on trace quelques traits de façon à mettre le verre à nu sans le rayer. Le verre de montre reposant par sa convexité sur les bords du creuset de platine, et la surface concave renfermant une petite quantité d'eau, on chauffe doucement. Après une exposition plus ou moins prolongée, on enlève la cire et les traits apparaissent immédiatement. Si le fluor n'existe qu'en petite quantité dans la matière essayée, la gravure ne s'accentue que si l'on projette l'haleine sur le verre.

Un fluorure ou un fluorhydrate de fluorure en dissolution pourraient être traités de la même manière.

Cette méthode n'offre aucune difficulté quand la matière est riche en fluor, mais, lorsqu'il s'agit de procéder à la recherche de traces de cette matière diffusée dans une grande masse de corps étrangers, il importe tout d'abord de s'assurer que les réactifs ne renferment pas de traces de fluor et de remarquer que certains verres peuvent être attaqués par des vapeurs acides autres que des vapeurs d'acide fluorhydrique.

L'acide sulfurique doit être préalablement distillé, et on n'utilisera que le liquide qui a passé en dernier lieu à la distillation ; on peut alors être certain qu'il ne contient pas de fluor. De plus M. Nicklès a proposé de substituer une lame de quartz à la lame de verre.

Comme il importe de n'agir, en dernier lieu, que sur une petite quantité de matière, lorsqu'il s'agit de la recherche du fluor disséminé, la cendre d'os par exemple, il faut employer un procédé détourné. La solution d'os dans l'acide chlorhydrique est additionnée d'acide acétique, puis en ajoutant peu à peu de l'ammoniaque, jusqu'à neutralisation presque complète, on précipite le phosphate de chaux qui entraîne tout le fluorure; c'est sur le précipité que l'on procède à la recherche du fluor.

3° *En présence de la silice.* — L'acide sulfurique détermine aux dépens des fluorures, lorsqu'il est mélangé à un grand excès de silice, la formation de fluorure de silicium, fumant au contact de l'air.

Si l'on fait arriver le gaz dans l'eau, il se produit un dépôt de silice gélatineuse et le liquide acide (acide hydrofluosilicique) donne avec les sels de potasse un précipité gélatineux transparent de fluosilicate de potasse.

La production du fluorure de silicium permettra de déceler la présence du fluor dans les silicates; elle sera applicable également à la recherche du fluor dans toute autre combinaison, que l'on aura préalablement mélangée intimement avec de la silice.

On peut opérer de la façon suivante :

La substance à analyser est pulvérisée et mise dans un vase de verre avec un excès d'acide sulfurique ; si elle contient des carbonates ou des chlorures, on laisse l'effervescence se calmer à froid, puis on chauffe et l'on dirige le gaz fluosilicique dans un vase contenant de l'eau. Le liquide saturé par l'ammoniaque est évaporé à sec.

Le fluorure double de silicium et d'ammonium se décompose en laissant un résidu de silice insoluble et de fluorure d'ammonium. On reprend par l'eau, qui dissout le fluorure d'ammonium, et la solution étant de nouveau évaporée, le résidu solide est traité par la méthode ordinaire.

DOSAGE DU FLUOR,

Dans un fluorure métallique ou un fluosel, soluble ou insoluble, le fluor se dose le plus souvent par différence. La matière est traitée par l'acide sulfurique, qui la transforme en sulfate ; l'excès d'acide sulfurique est éliminé par la chaleur. C'est par ce procédé décrit plus haut que l'on a déterminé l'équivalent du fluor.

Dans le cas où le fluorure (fluorure d'aluminium, par exemple) n'est que très difficilement attaquable par l'acide sulfurique, on le fond avec du bisulfate d'ammoniaque. Il faut en tout cas s'assurer que la matière ne renferme pas d'autre substance volatile ; on déterminerait ces dernières séparément (eau, chlore).

Il est préférable cependant, dans certains cas, de doser le fluor à l'état de fluorure de calcium, quoique les divers procédés proposés ne présentent pas toutes les garanties désirables.

1° On suppose un liquide ne renfermant que de l'acide fluorhydrique ou un fluorure alcalin.

La dissolution, sursaturée par le carbonate de soude, est additionnée d'une solution de chlorure de calcium ; on laisse déposer le précipité, on le lave, on le sèche et on le calcine. L'acide acétique dissout le carbonate de chaux sans toucher au fluorure, et on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide ; on reprend par l'eau bouillante et on recueille sur un filtre le fluorure de calcium, on sèche le précipité, on le calcine. on le pèse. Il convient de le transformer en sulfate et de vérifier la pureté de ce sel.

2° Si l'on a affaire à un fluorure métallique soluble dans l'eau ou les acides, on élimine le métal par l'hydrogène sulfuré ou toute autre méthode appropriée à la nature de ce métal et, dans la liqueur filtrée ne renfermant plus que de l'acide libre ou un fluorure alcalin, on dose le fluor comme ci-dessus.

Il faut avoir soin de ne pas opérer dans des vases de verre.

Ces méthodes ne sont plus applicables lorsque la matière analysée renferme de la silice. Lorsqu'on calcine la matière pour éliminer les substances volatiles, le fluor disparaîtrait à l'état de fluorure de silicium, totalement ou en partie. C'est le cas de la topaze, qui ne perd son fluor qu'à la température de fusion du fer (Deville et Fouqué).

Cependant, si l'on est assuré que la matière ne renferme pas d'autre substance volatile, la perte de poids permettra de calculer la teneur en fluor ; mais il serait préférable d'effectuer un dosage direct. On indiquera, à propos de l'analyse des silicates, les procédés que l'on peut employer à cet effet.

Certains minéraux, comme les tourmalines, renferment aussi du bore qui sera éliminé à l'état de fluorure volatil par la calorisation, ce qui compliquera l'analyse.

Samuel L. Peufield a proposé de doser le fluor volumétriquement :

Le fluorure, finement pulvérisé et mélangé à un excès de quartz, est traité par l'acide sulfurique froid, dans un ballon de verre. On agite et on chauffe en faisant passer un courant d'air. Le gaz passe dans un tube en U refroidi pour condenser l'acide sulfurique entraîné, puis dans une solution de chlorure de potassium additionnée de son volume d'alcool. Le fluorure de silicium donne, au contact de l'eau, de l'acide hydrofluosilicique qui, précipité par le chlorure de potassium à l'état de fluosilicate insoluble, met en liberté une quantité équivalente d'acide chlorhydrique que l'on peut titrer par une liqueur alcaline.

Si le fluorure contient du chlore, l'acide chlorhydrique, mis en liberté par l'acide sulfurique, sera arrêté par du sulfate de cuivre anhydre.

ÉTAT NATUREL.

Le fluorure de calcium CaFl (fluorine, spath fluor, chaux fluatée) est fort abondant dans certains filons métalliques.

La cryolithe $Al^2Fl^3,3NaFl$ a des gisements au Groenland.

La fluocérite et l'yttrocérite sont des fluorures de cérium et d'yttrium.

Les apatites, dont le type est l'apatite de chaux $3(PhO^5, 3CaO), \left.\begin{matrix}Fl\\Cl\end{matrix}\right\}Ca$, sont des chlorofluophosphates ; le fluor est d'ailleurs presque constamment associé au phosphate, et ce fait a même été constaté pour les coprolithes de la Meuse et des Ardennes.

Jenzsch a signalé la présence du fluor dans le spath et l'aragonite de diverses provenances.

Silicates contenant du fluor. — Un certain nombre de silicates contiennent du fluor, et la présence de cet élément rend assez incertaine la formule de ces corps, par suite de l'ignorance dans laquelle on est du rôle qu'il joue dans ces combinaisons.

De ce nombre est la topaze qui, par la calcination, perd jusqu'à 27 % de son poids de fluorure de silicium. Cette substance renferme, suivant les échantillons, de 14,24 à 17,79 % de fluor. D'après M. H. Sainte-Claire Deville et M. Fouqué, on pourrait représenter la formule de la topaze par Al^2O^3,SiO^2, l'oxygène de la silice étant partiellement remplacé par du fluor.

La tourmaline peut renfermer près de 3 % de fluor et les micas en contiennent de petites quantités, variables suivant les espèces.

Parmi les minéraux fluorés, nous signalerons encore l'euclase (silicate double d'alumine et de glucine), la chondrodite (silicate de magnésie), le leucophane, le mélinophane, le pyrochlore (niobate de chaux).

Nicklès a reconnu la présence du fluor dans des calcaires oolithiques, dans des calcaires du terrain parisien et dans des concrétions calcaires des chaudières à vapeur.

Les eaux de rivière renferment du fluor à des doses infinitésimales ; cet auteur n'oserait affirmer qu'il y ait plus de 1 milligramme de fluor dans 25 mètres cubes d'eau de Seine, du Rhin ou de l'Ill, mais l'eau de la Somme, à Amiens, en est bien

plus riche. Certaines eaux minérales en contiennent assez dans un litre pour impressionner une lame de quartz.

Toutes ces eaux renfermant du fluor le puisent dans les terrains qu'elles traversent, dissolvant le fluorure de calcium, insoluble dans l'eau pure mais sensiblement soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Inversement, tous les dépôts calcaires, de formation aqueuse, doivent en renfermer. C'est également dans l'eau que les végétaux et les animaux puisent le fluor que renferme leur squelette (cendre des os, cendre des végétaux).

L'eau de l'Océan ne renferme pas de proportions sensibles de fluor.

APPLICATIONS.

Dans les laboratoires ou l'industrie, l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique est utilisée pour la graduation des vases jaugés ou la gravure sur verre.

L'objet est recouvert d'un vernis obtenu en dissolvant de la cire jaune dans de l'essence de térébenthine, ou simplement enduit de cire et de paraffine. Avec une pointe, on trace le dessin ou les traits et l'objet est exposé aux vapeurs d'acide fluorhydrique qui se dégagent d'un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium pulvérisé, légèrement chauffé dans un vase large et plat, en plomb. Les traits ainsi formés sont opaques et apparaissent quand on enlève la réserve.

En trempant quelques instants les objets dans l'acide liquide ou en y passant un pinceau imbibé d'acide, on obtient des traits transparents.

Dans la pratique industrielle, on imprime sur les objets une réserve composée de bitume, d'essence de térébenthine et de stéarine (Kessler), et on plonge l'objet dans une solution d'acide fluorhydrique ou mieux dans une solution de fluorure d'ammonium, mélangée à de l'acide chlorhydrique, ce qui permet d'obtenir des traits mats.

En analyse, l'acide fluorhydrique sert à dissoudre la silice et à attaquer les silicates. Dans ce dernier cas, on peut souvent substituer le fluorure d'ammonium à l'acide, ou obtenir l'attaque en fondant la matière avec du fluorhydrate de fluorure de potassium.

BIBLIOGRAPHIE.

AIMÉ. — Annales de Chimie et de Physique (2), LV, p. 443.
BERZÉLIUS. — Traité de Chimie.
— Annales de Chimie et de Physique (2), t. XXVII, p. 167.
— Pogg. Annalen, t. I, p. 1 et 169. — T. II, p. 111. — T. IV, p. 1 et 117.
BINEAU. — Recherches sur les combinaisons de l'eau avec les hydracides. Ann. Ch. et Phys. (3), t. VII, p. 272.
DAUBRÉE. — Mémoire sur le gisement, la constitution et l'origine des amas de minerais d'étain. Ann. des Mines (3), XX, p. 65.
Expériences sur la production artificielle de l'Apatite, de la Topaze et de quelques autres minéraux fluorifères. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences, XXXII, p. 684. — Annales des Mines (4), XIX, p. 669.
Études synthétiques de Géologie expérimentale, p. 28. Paris (Dunod, 1879).
H. DAVY. — Philosophical Transactions, 1813, p. 263.
Annales de Chimie, t. LXXXVIII, p. 271.

H. Sainte-Claire Deville. — Des Sesquifluorures métalliques. Annales de Chimie et de Physique (3), t. XLIX, p. 79.

De la présence du Vanadium dans un minerai alumineux du midi de la France. — Études analytiques sur les matières alumineuses. Annales de Chimie et de Physique (3), t. LXI, p. 309.

H. Sainte-Claire Deville et Caron. — Ann. Ch. et Ph. (4), t. V, p. 104. — Nouveau mode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques. — Mémoire sur l'Apatite, la Wagnérite et quelques espèces artificielles de Phosphates métalliques. Ann. Chim. et Phys. (3), t. LXVII, p. 443.

Ditte. — Sur les Spectres des corps appartenant aux familles de l'Azote et du Chlore. — Comptes rendus, t. LXXIII, septembre 1871.

Dumas. — Mémoire sur les Équivalents. Ann. Ch. et Ph. (3), t. LV, p. 169.

Fremy. — Mémoire sur les Fluorures. Ann. Ch. et Ph. (3), t. XLVII, p. 1.

Fremy et Feil. — Sur la production artificielle du Corindon, du Rubis et de différents Silicates cristallisés. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, LXXXV, 1029.

Gay-Lussac et Thenard. — Recherches physico-chimiques, t. II, p. 1.

Gore. — Sur quelques propriétés de l'acide fluorhydrique. — Ann. Ch. et Ph. (4), t. XIX, p. 460. — Sur le Fluorure d'argent. — Deutsche chemische Gesellschaft, t. III, p. 38. — T. IV, p. 131. — T. V, p. 224.

Hautefeuille. — Études sur la reproduction des minerais titanifères. — Ann. Chim. et Phys. (4), t. IV, p. 129.

Ienzsch. — Ann. de Poggendorff, t. XCVI, p. 745.

G. J. Knox et Th. Knox. — Philosophical Magaz. and Journal of Science, t. IX, p. 107.

G. J. Knox. — Phil. Mag., t. XVI, p. 192.

Lavoisier (Œuvres). — Traité élémentaire de Chimie, p. 189.

Louyet. — Comptes rendus, t. XXII, p. 960. — T. LXX, p. 234.

Ann. (3), t. XXV, p. 291. (Recherchos sur l'équivalent du Fluor.)

Marignac. — Recherches sur la forme cristalline et la composition chimique de divers sels. Annales des minos (5), t. XII, 1857. — T. XV, 1859.

Recherchos chimiques et cristallographiques sur les Fluozirconates. Annales Chim. et Phys. (3), t. LX, p. 257.

Rocherches sur les Tungstates, les Fluotungstates et les Silicotungstates. Ann. Chim. et Phys. (3), t. LXIX, p. 5.

Recherches sur les combinaisons du Niobium. — Ann. Ch. et Phy. (4), t. VIII, p. 5.

Recherches sur les composés du Tantale. Ann. Ch. et Phy. (4), t. IX, p. 249.

Sur quelques Fluosels de l'Antimoine et de l'Arsenic. Aun. Chim. et Phys. (4), t. X, p. 371.

Nicklès. — Recherches sur la diffusion du Fluor. Comptes rendus académ., t. XLIV, p. 680 et t. XLV. Annales de Chimie et de Physique (3), t. LIII, p. 433.

Sam. Penfield. — Dosage volumétrique du Fluor. Chemical News, t. XXXIX, p. 179. — Bull. Soc. chimique, t. XXXIV, p. 346.

Roscoë. — Chem. Soc. Quarterly Journal, t. XIII, p. 146.

Salet. — Sur les spectres des métalloïdes. Annales de Chimie et de Physique (4), t. XXVIII, p. 5.

Thomsen. — Berichte der Deutsche chemische Gesellschaft, t. III, p. 595.

Varenne. — Sur une combinaison de l'acide chromique avec le fluorure de potassium. — Comptes rendus, t. LXXXIX, p. 358.

G. Wilson. — Bulletin de la Société Chimique, t. XXXVI. — Sur un procédé propre à découvrir le fluor quand il est accompagné de grandes quantités de silice.



TABLE DES MATIÈRES

OXYGÈNE

OZONE

AZOTE

AIR ATMOSPHÉRIQUE

HYDROGÈNE

EAU

EAUX MINÉRALES

12

ANALYSE DES EAUX

EXAMEN QUALITATIF

ANALYSE QUANTITATIVE

EAU OXYGÉNÉE

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE

AMMONIAQUE

CHLORE

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

BROME

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME

IODE

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'IODE

CHLORURES D'IODE

FLUOR

2611. — Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.